



Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke

Dominic Schlehuber

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2)

Sauerstofftransport und Degradations- verhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke

Dominic Schlehuber

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 65

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-630-9

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber Forschungszentrum Jülich GmbH
und Vertrieb: Zentralbibliothek, Verlag
 D-52425 Jülich
 Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
 e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 65

D 82 (Diss., RWTH Aachen, Univ., 2010)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-630-9

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Hochtemperaturmembranen zur Abtrennung von Sauerstoff aus der Luft untersucht. Ein Anwendungsgebiet der Membranen ist die Abtrennung von CO_2 in einem fossilen Kraftwerksprozess über das Oxyfuel-Verfahren. Dafür sind Membranen mit hohen Permeationsraten und chemischer Stabilität unter betriebsrelevanten Bedingungen zu entwickeln. Bei den untersuchten Membranen handelt es sich um keramische Perowskitmembranen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{ABO}_{3-\delta}$.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Sauerstofftransport über die Membran. Hierbei wurden sowohl Abhängigkeiten von thermodynamischen Randbedingungen (z. B. Temperatur und Sauerstoffpartialdruck), als auch Einflüsse von Membrandicke und insbesondere von der Oberflächenbeschaffenheit auf den Stofftransport untersucht.

Ein Ziel der Membranentwicklung ist es, den Fluss der gewünschten Spezies durch die Membran zu maximieren und eine gute Selektivität zu erreichen. Bei den hier verwendeten Membranen ist eine Maximierung der Flussraten durch die Reduzierung der Membrandicke möglich. Dabei muss jedoch der Einfluss von möglichen Oberflächenprozessen untersucht werden, welche die Permeation bei geringen Membrandicken dominieren können. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass z. B. eine Vergrößerung der relativen Oberfläche zu deutlichen Permeationssteigerungen führen kann.

Darüber hinaus wurden Degradationsprozesse beim Betrieb der Membranen untersucht, die für den späteren Einsatz in fossilen Kraftwerken eine entscheidende Rolle spielen können. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sind ein möglicher Abfall der Sauerstoffpermeation über der Zeit und Veränderungen am Material im Langzeitversuch untersucht worden.

Hierbei wurde festgestellt, dass das untersuchte Membranmaterial sich im Betrieb zum Teil entmischt und so eine Degradation zu erwarten ist.

Abstract

This thesis deals with membranes for oxygen separation from air for high temperature application in fossil power plants within the scope of the oxyfuel-process.

Different perovskite membrane materials ($\text{ABO}_{3-\delta}$) were investigated concerning the oxygen transport and their chemical stability under operation condition. The association between oxygen transport properties and both the thermodynamic boundary conditions as well as the material properties (membrane thickness and surface properties) was studied.

One possibility to achieve higher oxygen fluxes through the membrane is to reduce the thickness. In this case the influence of surface processes on the overall permeation becomes noteworthy. The effect of different membrane surface modifications on the permeation rate was investigated. For example it could be confirmed, that a porous layer on the membrane surface significantly increases the permeation flux due to the compensation of surface exchange limitations.

Beyond that, degradation processes during the operation under power plant condition were investigated. Special attention was attached to the influence of degradation on the permeation flux during long term operation. Thereby kinetic demixing of the membrane material was observed.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	3
3	GRUNDLAGEN	5
3.1	Kraftwerkskonzepte zur CO ₂ -Abtrennung	5
3.1.1	Post-combustion-Prozess	6
3.1.2	Pre-combustion-Prozess	7
3.1.3	Oxyfuel-Prozess	8
3.2	Mischionenleiter	10
3.2.1	Defekt-Theorie	11
3.2.2	Perovskite	11
3.2.3	Sauerstoffunterstöchiometrie des Perowskiten	13
3.3	Sauerstofftransport durch die Perowskit-Membranen	14
3.3.1	Oberflächenaustausch	16
3.3.2	Volumendiffusion	17
3.4	Membrandegradation	21
4	MATERIAL UND METHODEN	23
4.1	Materialauswahl	23
4.1.1	La _{0,58} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} (LSCF)	23
4.1.2	Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} (BSCF)	24
4.2	Permeationsteststand	25
4.2.1	Aufbau des Permeationsteststandes	26
4.2.2	Durchführung der Permeationsmessungen	28
4.2.3	Weiterentwicklung des Rezipienten	30
4.2.4	Vergleichbarkeit Permeationsmessungen	30
4.3	Thermogravimetrie	31
4.3.1	Aufbau einer Thermowaage	31
4.3.2	Messung der Sauerstoffunterstöchiometrie	32
4.4	Relaxationsexperiment	33
4.4.1	Beschreibung der Transportprozesse bei Relaxationsexperimenten	35
4.4.2	Durchführung der Relaxationsexperimente	39
4.5	Diffusionsmodell	39

5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	43
5.1	Thermogravimetrische Untersuchungen	43
5.1.1	Unterstöchiometrie LSCF.....	43
5.1.2	Unterstöchiometrie BSCF	45
5.2	Relaxationsexperimente LSCF	48
5.2.1	Bestimmung des Diffusions- und des Oberflächenaustauschkoeffizienten	48
5.2.2	Abhängigkeit der Transportparameter von der Temperatur.....	53
5.2.3	Abhängigkeit des Oberflächenaustauschkoeffizienten vom Sauerstoffpartialdruck.....	55
5.2.4	Vergleich mit Daten aus der Literatur.....	56
5.3	Permeationsberechnung anhand der Relaxationsdaten und des Fehlstellengradientens für LSCF-Membranen	57
5.4	Permeationsmessungen LSCF-Membranen.....	60
5.4.1	Permeationsmessungen LSCF-Bulkmembranen und LSCF-Membranen mit porösen Oberflächenschichten	60
5.4.2	Permeationsmessungen LSCF-Membranen mit aktiver Oberflächenschicht.....	63
5.4.3	Zusammenfassung LSCF-Permeationsmessungen.....	66
5.5	Permeationsmessungen BSCF-Membranen.....	67
5.5.1	Permeationsmessungen BSCF-Bulkmembranen.....	67
5.5.2	Permeationsmessung BSCF-Membranen mit poröser BSCF-Oberflächenschicht ...	73
5.5.3	Permeationsmessungen BSCF-Membranen mit aktiver Oberflächenschicht	78
5.5.4	Vergleich der Permeationssteigerung durch verschiedene Oberflächenschichten	82
5.5.5	Permeationsmessungen BSCF-Membranen mit CO ₂ -haltiger Atmosphäre.....	83
5.5.6	Permeationsmessungen BSCF-Membranen mit Umgebungsluft.....	84
5.5.7	Zusammenfassung BSCF-Permeationsmessungen	85
5.6	Fehlerbetrachtung der Permeationsmessungen.....	87
5.6.1	Einfluss des Messprinzips auf die Permeationsmessung	90
5.7	Bestimmung der Transportparameter für BSCF-Membranen	91
5.8	Degradation von Membranen.....	95
5.8.1	Degradation von LSCF-Membranen	96
5.8.2	Degradation von BSCF-Membranen.....	102
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	105
	LITERATURVERZEICHNIS	111
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	121
	TABELLENVERZEICHNIS	125
	SYMBOLVERZEICHNIS.....	127

A. ANHANG	131
Permeationsmessungen.....	131
Degradation von Membranen	136
REM-Aufnahmen und EDX-Analysen der Langzeitversuche für LSCF-Membranen	136

1 Einleitung

Der weltweite Primärenergieverbrauch wird in einem Szenario der International Energy Agency (IEA) bis zum Jahr 2030 um über die Hälfte ansteigen [IEA06]. Dabei steigt der Bedarf an elektrischer Energie weltweit noch deutlicher.

Dies ist in dem schnellen wirtschaftlichen Wachstum vieler Schwellenländer der Welt begründet, was zu einer großen und zusätzlichen Energienachfrage führt. Diese übersteigt im Moment die Möglichkeiten einer raschen Erweiterung des Energieangebots [BMWi09]. Des Weiteren ist auch in den Industrieländern mit einer steigenden Nachfrage vor allem an elektrischer Energie zu rechnen.

Zur Deckung dieses wachsenden Strombedarfs sind zusätzliche Kraftwerkskapazitäten erforderlich, die weltweit auf mehr als 2000 GW bis zum Jahr 2020 geschätzt werden [BMWi03]. Dabei kann nur ein Teil des zusätzlichen Energiebedarfs durch den Einsatz von regenerativen Energieträgern bei der Stromerzeugung gedeckt werden.

Somit steigt durch den erhöhten Energiebedarf auch die Emission von Treibhausgasen in die Atmosphäre, da rund 60 % der weltweit erzeugten elektrischen Energie aus fossilen Kraftwerken stammt. (Diese Zahl wird Schätzungen zur Folge bis zum Jahre 2020 weiter ansteigen [BMWi03].)

Um im Rahmen der Energieversorgung den klimapolitischen Zielen der Bundesregierung Rechnung zu tragen, müssen diese Emissionen gesenkt werden.

Dies führt zu der Notwendigkeit der Fortentwicklung der bestehenden Kraftwerkstechnologie und stellt verschiedene Anforderungen an zukünftige Kraftwerkskonzepte. Im Rahmen der COORETEC-Initiative des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) werden zwei Strategielinien verfolgt, welche zeitlich parallel verlaufen. Das Ziel der einen Strategielinie ist die effizientere Umwandlung fossiler Energieträger. Die andere Strategielinie legt dagegen den Schwerpunkt auf die Abscheidung und den Transport von CO₂ mit dem Ziel einer langfristigen Speicherung in geologischen Formationen.

Eine wichtige Rolle spielt somit die Verbesserung der Kraftwerkswirkungsgrade, welche zur Einsparung von Energieträgern und somit zur Reduzierung der Emission bei gleichbleibender Leistung führt. Neben der Reduzierung der Emissionen führt eine Verbesserung der Kraftwerkswirkungsgrade somit auch zu einer Einsparung von Brennstoff, was im Sinne eines nachhaltigen Umgangs mit Ressourcen gewünscht ist. Die Wirkungsgradsteigerung ist nur durch die konsequente Weiter- und Neuentwicklung der Kraftwerksprozesse, einer

Einleitung

Verbesserung der Kraftwerkskomponenten und den mit diesen Maßnahmen verbundenen Einsatz neuer hochwarmfester Werkstoffe möglich.

Analysen zeigen jedoch, dass lediglich eine Verbesserung der Kraftwerkswirkungsgrade nur begrenzt ausreicht, um die gesetzten klimapolitischen Ziele zu erreichen [BMW05].

Somit sind parallel zur Entwicklung von Technologien zur Wirkungsgradsteigerung auf längerfristige Sicht Technologien zur Abtrennung des beim Verbrennungsprozess entstehenden Kohlendioxids und dessen sicheren Speicherung notwendig.

Für die Abtrennung von CO₂ im Kraftwerksprozess ergeben sich verschiedene Möglichkeiten (Post-combustion-Prozess, Pre-combustion-Prozess, Oxyfuel-Prozess), welche detailliert im nächsten Kapitel beschrieben werden. Dabei sind bereits einige Technologien aus anderen Industriefeldern bekannt und erprobt (z. B. CO₂-Wäsche in der chemischen Industrie). Im Kraftwerk ergeben sich durch mögliche Lastwechsel jedoch andere Anforderungsprofile und somit ist auch ein Einsatz der bekannten Verfahren eher mittelfristig möglich.

Generell führen alle Verfahren zur CO₂-Abtrennung zu Wirkungsgradeinbußen. Daher kommen langfristig besonders solche Verfahren zur CO₂-Abtrennung in Betracht, welche möglichst energieeffizient arbeiten. Hier sind vor allem Membranverfahren zu nennen [BMW09].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich dabei mit der Charakterisierung von Membranen für den Oxyfuel-Prozess. Hierbei steht die Untersuchung der Stofftransporteigenschaften und des Degradationsverhaltens beim Einsatz der Membran im Kraftwerksprozess im Vordergrund.

2 Aufgabenstellung

Das Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der Sauerstofftransportmechanismen bei ausgewählten mischionenleitenden Membranen zur Abtrennung von Sauerstoff aus der Luft.

Hierbei sollen verschiedene anwendungsrelevante Bedingungen an der Membran untersucht werden und deren Einfluss auf die Permeation geklärt werden.

Die Entwicklung der Membranen geht dabei mit der Entwicklung von Prozessen zur Integration der Membran in ein Kraftwerkskonzept einher. Da verschiedene Konzepte zur Prozessintegration denkbar sind, ist eine iterative Annäherung der optimalen Betriebsbedingungen aus prozesstechnischer und materialtechnischer Sicht notwendig. Beispielhaft ist hier die Membrantemperatur zu nennen, welche mit steigender Temperatur einen positiven Einfluss auf die Permeation hat. Umgekehrt kann aber eine höhere Membrantemperatur zu größeren Wirkungsgradeinbußen beim Gesamtprozess führen, sowie die Degradation der Membran beschleunigen. Somit sind die Untersuchungen der thermodynamischen Bedingungen an der Membran mit prozesstechnischen Anforderungen abzustimmen.

Ein Ziel der Membranentwicklung ist es den Fluss der gewünschten Spezies durch die Membran zu maximieren, während eine gute Selektivität erreicht wird. Bei den hier verwendeten Membranen ist eine Maximierung des Flusses durch die Reduzierung der Membrandicke möglich. Dabei muss jedoch der Einfluss von möglichen Oberflächenprozessen untersucht werden, welche die Permeation bei geringen Membrandicken dominieren können. Hierzu sind Membranen mit verschiedenen Membrandicken zu untersuchen und die Ergebnisse hinsichtlich einer Permeationssteigerung mit geringer werdenden Membrandicken auszuwerten.

Mögliche Einflüsse der thermodynamischen Größen, sprich des Sauerstoffpartialdruckgradienten und der Membrantemperatur, auf die Oberflächenprozesse sind zusätzlich zu untersuchen.

Darauf aufbauend sind Membranen mit Oberflächenschichten zur Steigerung der Oberflächenkinetik und der damit verbundenen Steigerung der Permeation zu analysieren.

Weiter soll geklärt werden, welche mathematischen Modelle zur Beschreibung des Stofftransports durch mischionenleitende Membranen geeignet sind. Hierfür sollen Kenngrößen für den Sauerstofftransport mittels thermochemischer Analysen ermittelt werden. Beispielhaft ist hier die Fehlstellenkonzentration der Sauerstoffionen im Perowskitgitter zu nennen. Diese ist Voraussetzung für eine Fehlstellendiffusion des Sauerstoffs. Die so

Aufgabenstellung

ermittelten Kenngrößen sollen mittels mathematischer Modelle zur Bestimmung der Permeation herangezogen werden und mit Ergebnissen aus der rein experimentellen Permeationsmessung verglichen werden. Weiter ist der Einfluss des Gradienten im chemischen Potential als Triebkraft für die Permeation zu untersuchen.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität und der Degradationsmechanismen der Membranen spielt für den Anwendungsfall eine zentrale Rolle. Bei der Verwendung der Membranen im Kraftwerksprozess ist eine lange Lebensdauer unabdingbar. Hierzu soll bei Langzeitversuchen ein möglicher Abfall der Sauerstoffpermeation mit der Zeit analysiert werden. Zusätzlich sind mögliche Veränderungen am Membranmaterial nach den Langzeituntersuchungen zu betrachten. Ziel ist es hierbei, ein Verständnis der beobachteten Degradationsphänomene aufzubauen, um deren Einfluss auf die Permeationsleistung beschreiben zu können.

3 Grundlagen

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, zeigen Analysen, dass eine alleinige Verbesserung der Kraftwerkswirkungsgrade in Deutschland nicht ausreicht, das Ziel einer sicheren Stromversorgung gleichzeitig mit den vorgegebenen klimapolitischen Zielen zu erreichen. Zusätzlich sind Technologien zur CO₂-Abtrennung und deren sicheren Speicherung notwendig [BMWi05].

Im ersten Teil dieses Kapitels werden grundlegende Verfahren zur CO₂-Abtrennung vorgestellt. Dabei spielen Sauerstoffleitende Membranen zur Abtrennung von Sauerstoff aus der Luft die zentrale Rolle. Membranverfahren zur Sauerstoffabtrennung können dazu genutzt werden, CO₂ über Oxyfuel-Prozesse abzuscheiden.

Im Fokus des zweiten Abschnitts stehen die Membranmaterialien und Eigenschaften von Perowskiten, welche zur Herstellung von Sauerstoff-trennenden Membranen genutzt werden können.

Im dritten Abschnitt werden die Transporteigenschaften und die Funktionalität der Membranen für den Sauerstofftransport beschrieben. Ein Verständnis der hier ablaufenden Prozesse ermöglicht es, Membranen zu verbessern oder optimale Einsatzbedingungen im Kraftwerksprozess für die Membranen zu finden.

Wichtig für einen Einsatz in Kraftwerken ist neben der guten Funktionalität der Membranen auch das Degradationsverhalten der Membranen im Betrieb. Die Grundlagen hierzu werden im vierten Abschnitt vorgestellt.

3.1 Kraftwerkskonzepte zur CO₂-Abtrennung

Die technische CO₂-Abtrennung in Kraftwerken ist nicht Stand der Technik, sondern befindet sich noch in der Forschungs- und Entwicklungsphase. Bekannte Abscheideverfahren und entsprechende Kraftwerkstechnologien müssen auf Grund ihrer hohen Kosten und Energieverluste optimiert und erprobt werden [BBB07].

Im folgenden Abschnitt werden drei vielversprechende Prozesse zur CO₂-Abtrennung mit Membranen vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oxyfuel-Prozess. Eine Übersicht der verschiedenen Verfahren findet sich in Bild 3.1. Dabei unterscheiden sich die Verfahren danach, an welcher Stelle des Prozesses das CO₂ abgetrennt wird.

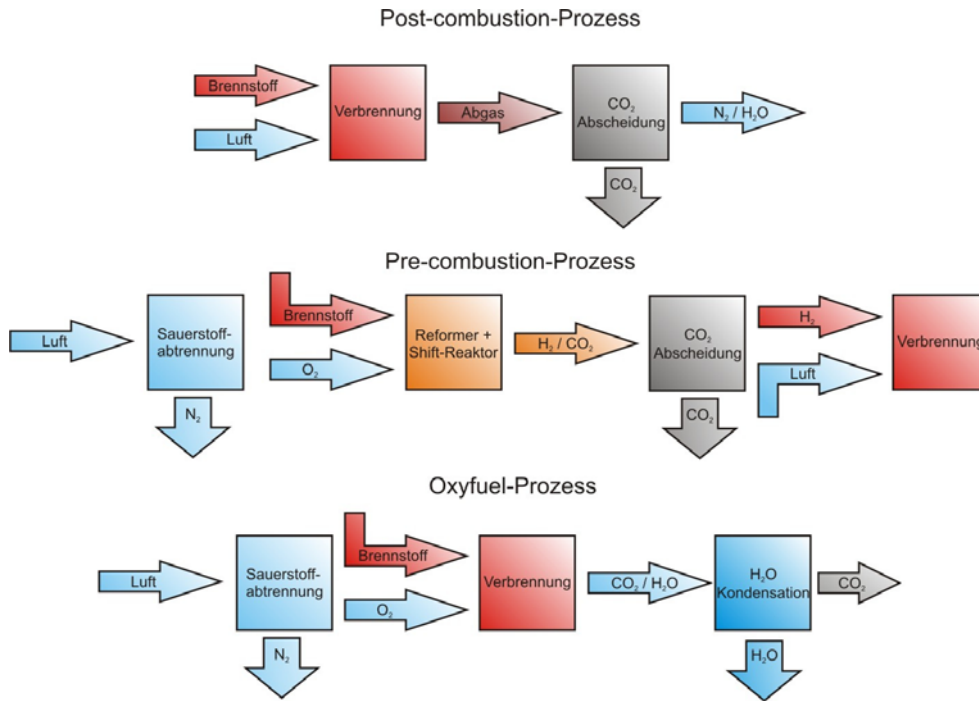


Bild 3.1: Prinzip verschiedener Prozesse zur CO₂-Abtrennung

3.1.1 Post-combustion-Prozess

Beim Post-combustion-Prozess wird das CO₂ aus dem Rauchgas (nach der Verbrennung) abgetrennt (ergänzend zu Bild 3.1 findet sich eine detaillierte Darstellung des Prozesses in Bild 3.2). Beim Einsatz von Membranen zur Abtrennung bei diesem Prozess ist die Trennaufgabe im wesentlichen CO₂/N₂. Ein Nachteil des Prozesses ist der große Bedarf an Membranfläche, da ein großer Abgasstrom mit geringen CO₂-Konzentrationen aufgetrennt werden muss. Eine andere Möglichkeit, das CO₂ nach der Verbrennung abzutrennen ist die chemische Rauchgaswäsche. Hierbei wird das Abgas in Kontakt mit einer Waschflüssigkeit (z. B. alkalische Lösung) gebracht, in der sich das CO₂ löst. Durch anschließende Desorptionsprozesse wird das CO₂ von der Lösung getrennt [Tzi07]. Dieser Prozess ist vergleichsweise kostenintensiv, eröffnet aber die Möglichkeit, bestehende Kraftwerke nachzurüsten. Im derzeitigen Entwicklungsstadium würde eine Einführung der in anderen Industriezweigen etablierten CO₂-Wäsche zu Wirkungsgradeinbußen von etwa 10 - 15 Prozentpunkten bei Kohlekraftwerken führen [BMW05]. Dabei können Membranverfahren

mit Absorptionsprozessen energetisch konkurrieren, sobald mindestens eine Konzentration von 20 Vol% CO₂ im Rauchgas erreicht wird [Fav07]. Mit Membranverfahren können bis zu 90 % des im Abgasstrom enthaltenen CO₂ abgetrennt werden [Tzi07]. Als Membranwerkstoffe kommen hierbei z. B. poröse keramische Membranen oder metallische Membranen in Frage, welche zurzeit Hauptansatzpunkt der Forschung sind und auf ihre Eigenschaften im Kraftwerksprozess hin charakterisiert werden.

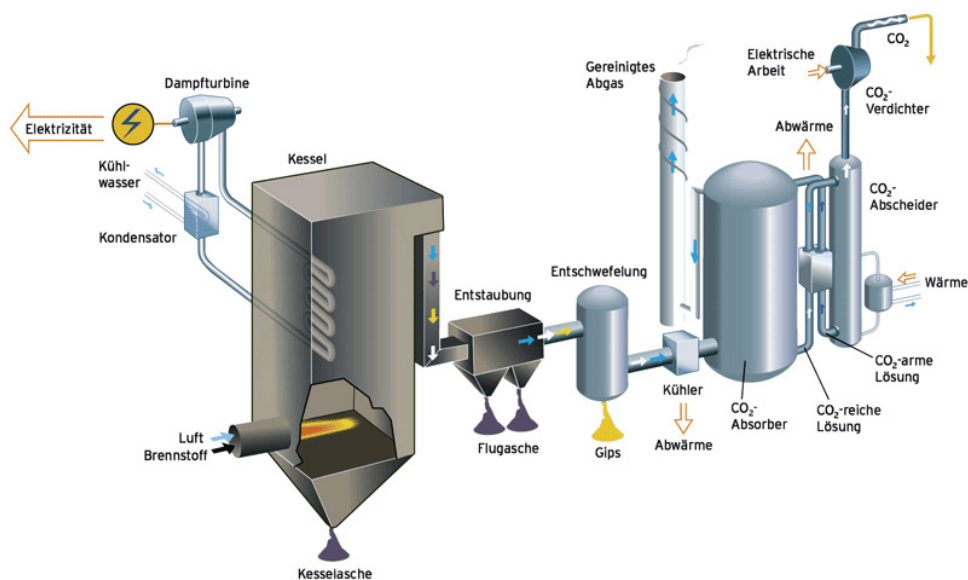
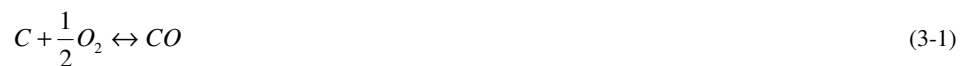


Bild 3.2: Kraftwerksprozess mit Post-combustion-Prozess mit chemischer Rauchgaswäsche [Vat09]

3.1.2 Pre-combustion-Prozess

Beim Pre-combustion-Prozess wird der Brennstoff schon vor der eigentlichen Verbrennung im Kraftwerk vom CO₂ befreit (siehe Bild 3.3). Hierfür wird der Brennstoff bei hohen Temperaturen mit reinem Sauerstoff partiell oxidiert (siehe Gleichung (3-1)).



Anschließend wird mit Hilfe eines Shift-Reaktors das Kohlenmonoxid mittels Wasserdampf zu CO₂ umgesetzt, wobei Wasserstoff entsteht (siehe Gleichung (3-2)).



temperaturen sind im Kessel eines Kraftwerks jedoch schwer zu kontrollieren. Um die Flammentemperatur abzusenken, wird ein Teil des abgekühlten Abgasstromes in die Brennkammer rezirkuliert [Buh05]. Der Vorteil des Oxyfuel-Prozesses hinsichtlich einer CO_2 -Abtrennung liegt darin, dass im idealen Fall bei der Verbrennung von reinem Kohlenstoff mit reinem Sauerstoff lediglich das Reaktionsprodukt CO_2 entsteht. Eine weitere Abtrennung ist somit nicht erforderlich, der Abgasstrom aus hoch konzentriertem CO_2 kann komprimiert und in einer geeigneten geologischen Lagerstätte langfristig gespeichert werden.

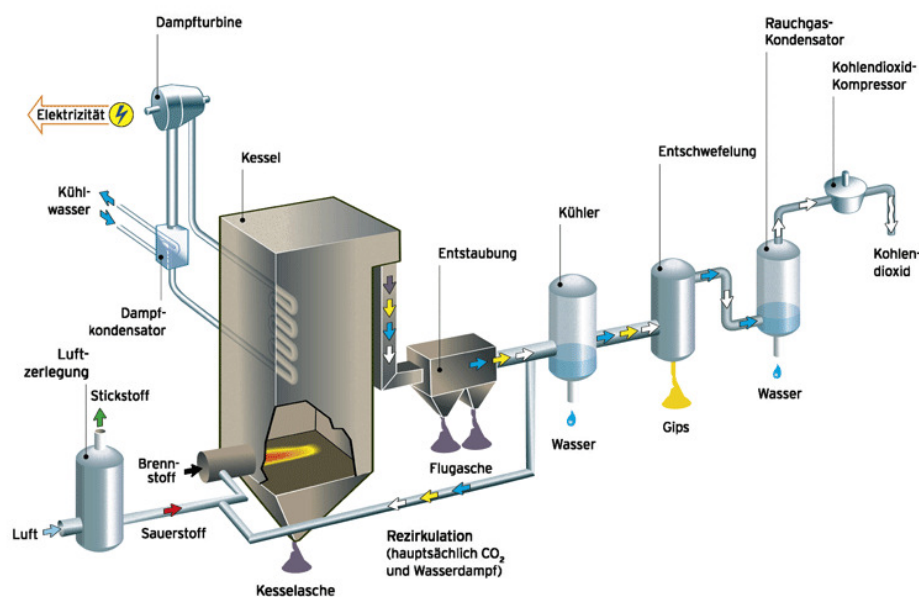


Bild 3.4: Kraftwerksprozess mit Oxyfuel-Prozess [Vat09]

Im realen Prozess können nach der Entfeuchtung des Abgasstromes immerhin Konzentrationen von bis zu 90 Vol% CO_2 erreicht werden [Blo09]. Bei den restlichen Rauchgasbestandteilen handelt es sich zum großen Teil um überschüssigen Sauerstoff, Argon und noch geringe Mengen Stickstoff sowie Schwefel-, Stickoxide und Wasser.

Beim Einsatz des Oxyfuel-Prozesses mit CO_2 -Abtrennung wird bei dem momentanen Entwicklungsstand von Wirkungsgradeinbußen von 8 - 11 Prozentpunkten im Vergleich zu einem mit Luft befeuerten Kraftwerk ausgegangen [Czy09]. Diese Wirkungsgradeinbußen entstehen zum Einen durch den eigentlichen Abtrennprozess des Sauerstoffs und zum Anderen durch die CO_2 -Komprimierung.

Grundlagen

Eine große Herausforderung beim Oxyfuel-Prozess ist die Bereitstellung des Sauerstoffs. Zum Einen existiert hierzu die Möglichkeit, den Sauerstoff aus der Luft über einen kryogenen Prozess (Lindeverfahren) abzutrennen. Hierbei werden die unterschiedlichen Siedepunkte der Gase ausgenutzt. Da die Siedepunkte von Stickstoff (-196 °C) und Sauerstoff (-183 °C) nah beieinander und bei sehr tiefen Temperaturen liegen, ist die Trennung der Gase aufwendig und sehr energieintensiv (Kompressionsenergie).

Zum Anderen kann die Sauerstoffherstellung mittels Membranverfahren erfolgen. Diese zeichnen sich im Vergleich zur kryogenen Luftzerlegung durch einen geringeren Energieaufwand aus und haben so ein vielversprechendes Innovationspotential [BMW03].

Membranen können auf vielfältige Weise charakterisiert werden (z. B. durch das Material, die chemische Zusammensetzung, die Struktur, die Bauform etc.). Grundsätzlich unterscheiden sich somit auch die Einsatzgebiete der Membranen und nicht alle Membranen sind für einen Oxyfuel-Prozess geeignet. Besonders keramische Membranen scheinen für die Sauerstoffabtrennung beim Oxyfuel-Prozess geeignet zu sein, was auf die hohe Selektivität der Membran in Bezug auf den Sauerstoff zurückzuführen ist. Der Grund für eben diese hohe Selektivität vor allem von sogenannten Mischionenleitenden Membranen wird im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

Neben konstruktiven Anforderungen müssen langzeitstabile Membranen mit ausreichend hohen Sauerstofftransportraten entwickelt werden [BMW07]. In den folgenden Abschnitten werden dichte keramische Membranen vorgestellt, welche diese Anforderungen erfüllen. Hierbei wird der Transportmechanismus des Sauerstoffs durch die Membran vorgestellt und im Weiteren genauer untersucht.

3.2 Mischionenleiter

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Membranen handelt es sich um Mischionenleitende Materialien (MIEC, mixed ionic and electronic conductors). Für die Ionenleitung in diesen Materialien ist die sogenannte Defekt-Theorie von großer Bedeutung.

Der Sauerstoff kann durch die gasdichte Membran nicht als Molekül, sondern nur als Ion über Fehlstellen transportiert werden. Im folgenden Abschnitt wird die Defekt-Theorie beschrieben. In den darauf folgenden Abschnitten wird die Materialklasse der Perowskite vorgestellt, welche zum Teil Mischleitende Eigenschaften besitzt.

3.2.1 Defekt-Theorie

Die Defekt-Theorie bildet die Grundlage für den Transport von Sauerstoffionen durch dichte keramische Membranen. In vielen anorganischen Verbindungen finden sich Fehlstellen. Diese strukturellen Defekte im Kristall können in verschiedene Klassen unterteilt werden: Punktfehler, Linienfehler, Flächenfehler und Volumenfehler. Dabei spielt besonders die Ausbildung von Punktfehlern für die Ionendiffusion eine große Rolle [Kin76]. Fehlstellen oder interstitielle Atome können zu einer Gitterdiffusion von ionischen Komponenten in kristallinen Gittern führen (siehe Bild 3.5). Durch äußere Einflüsse (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck) oder durch die Zusammensetzung des Kristalls selbst können eben diese Fehlstellen gebildet werden [Sun08].

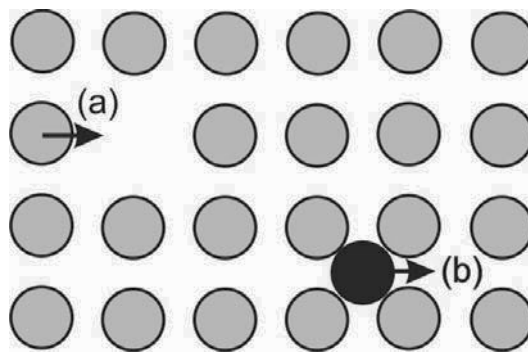


Bild 3.5: Gitterdiffusionsmechanismen über Fehlstellendiffusion (a), über interstitielle Atome (b) nach [Kof72]

3.2.2 Perowskite

Ein großer Teil der Mischionenleiter besitzt die sogenannte Perowskitstruktur (allgemein: ABO_3), welche auf die Kristallstruktur des Minerals Perowskit zurückgeht. Die Struktur geht auf das Mineral $CaTiO_3$ zurück, dessen Erstbeschreibung von Gustav Rose aus dem Jahr 1839 stammt. Er benannte seinen Fund nach dem russischen Politiker und Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski.

Während die A- und die O-Atome im Perowskit nahezu die gleiche Größe besitzen, ist das B-Atom meist sehr viel kleiner. Die ideale Struktur kann als Würfel beschrieben werden, auf deren Ecken sich jeweils ein B-Atom umgeben von sechs O-Atomen befindet. Die A-Atome sind zwischen diesen BO_6 Oktaedern platziert (siehe Bild 3.6).

Grundlagen

Die chemische Zusammensetzung kann dabei je nach Valenz der A- und B-Kationen variieren. Nach [Li07] sind hierbei hauptsächlich die Zusammensetzungen $A^{1+}B^{5+}O^{2-}_3$, $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ und $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$ zu finden.

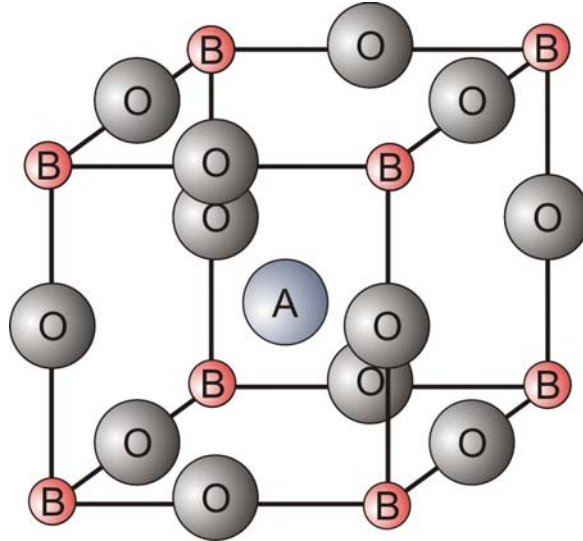


Bild 3.6: Perowskitstruktur

Zur Herstellung von Membranmaterialien ist jedoch nicht die ideale Struktur des Perowskiten von Interesse, sondern die Struktur, bei der die A- oder B-Platz-Atome teilweise durch andere Atome ersetzt werden. Durch derartige Substitutionen lassen sich physikalische Eigenschaften, wie Leitfähigkeit, magnetische Eigenschaften und thermische Ausdehnung stark beeinflussen [Li07]. Zur Beurteilung der Gitterverzerrung durch die Substitution führte Goldschmidt den sogenannten Toleranzfaktor (τ) ein. Dieser ist definiert als

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (3-3)$$

mit

r_A	Mittlerer Ionenradius des A-Seiten-Atome
r_B	Mittlerer Ionenradius des B-Seiten-Atome
r_O	Ionenradius des Sauerstoffatoms.

Ein Toleranzfaktor von eins ist gleichbedeutend mit einer idealen Perowskitstruktur, während mit sinkendem Toleranzfaktor ein erhöhter Grad an Gitterverzerrung auftritt. Bei einem

Toleranzfaktor größer als eins sind die Kationen auf der A-Seite zu groß um die ideale kubische Perowskitstruktur zu bilden. Es bildet sich eine hexagonale Perowskitstruktur aus, die durch die Metall-Metall-Bindungen zwischen den B-Kationen stabil wird. Dabei werden in zahlreichen Veröffentlichungen Korrelationen zwischen dem Toleranzfaktor und den physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften des Perowskits beschrieben [Nav94], [Yam03]. Hohe Leitfähigkeiten für den Transport von Sauerstoffionen existieren nach [Hay99] dann, wenn eine Verbindung ein großes spezifisches freies Volumen und einen Toleranzfaktor von etwa 0.96 aufweist. Daraus ergeben sich die folgenden beiden Richtlinien für das Design des Perowskiten:

- Die Kationen auf der A-Seite sollten einen großen Ionenradius besitzen, um ein großes freies Volumen zu erzeugen und
- die Kationen auf der B-Seite sollten so ausgewählt werden, dass der Toleranzfaktor einen Wert von etwa 0.96 erreicht.

Des Weiteren kann nur Sauerstoff durch den Perowskiten transportiert werden, wenn Sauerstoffleerstellen für den Transport des Sauerstoffs im Perowskit zur Verfügung stehen. Somit ist es zusätzlich das Ziel der Substitution, eine gewisse Zahl von Leerstellen über die Nichtstöchiometrie zu erzeugen, um die Diffusion von Sauerstoff zu ermöglichen [Thu04]. Zum Beispiel wird oft der A-Seite des Perowskiten eine Dotierung mit geringerem Valenzzustand (A') beigemischt. Hierdurch entsteht die Struktur $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$. Der daraus folgende geringere Valenzzustand der A-Seite muss ausgeglichen werden, um die äußere Elektroneutralität des Perowskiten zu wahren. Eine Möglichkeit des Ausgleichs besteht in der Erhöhung des Valenzzustandes der B-Seite (Übergangsmetalle: z. B. $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+}$) oder in der Bildung von Sauerstoffleerstellen [Buc06].

3.2.3 Sauerstoffunterstöchiometrie des Perowskiten

Der Ausbau von Sauerstoff aus dem Gitter erfolgt bei den Perowskiten ($A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$) ab einer Temperatur von etwa 300 °C [Ter88]. Allerdings ist diese Temperatur stark von der Dotierung der A-Seite abhängig und kann bei lanthanhaltigen Perowskiten zu einer Temperatur von bis zu 500 °C verschoben werden [Sha00]. Durch den Sauerstoffausbau werden im Gitter Sauerstoffleerstellen erzeugt. Nach [Sto04] variiert die Sauerstoffunterstöchiometrie des Perowskiten (δ) im Bereich von 0 - 0.5, wobei δ die Abweichung von der Sauerstoffstöchiometrie von drei im Perowskit $ABO_{3-\delta}$ beschreibt.

Grundlagen

Der Betrag des ausgebauten Sauerstoffs ist sehr stark von der chemischen Zusammensetzung des Perowskiten und dabei im speziellen von der Zusammensetzung der A-Seite abhängig [Zha90], [Miz89].

Yang et al. geben eine semi-empirische Gleichung an, wonach die Unterstöchiometrie des Perowskiten für kleine Sauerstoffpartialdruckänderungen immer proportional zum Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks ist [Yan02].

3.3 Sauerstofftransport durch die Perowskit-Membranen

Die Sauerstoffpermeation durch eine Membran lässt sich makroskopisch in die drei Teilschritte

- (1) Oberflächenreaktion für den Sauerstoffeinbau,
- (2) Ionendiffusion durch das Membranmaterial und
- (3) Oberflächenreaktion für den Sauerstoffausbau

aufspalten (siehe Bild 3.7).

Wie bereits erwähnt, müssen für die Diffusion des Sauerstoffs im Perowskit Fehlstellen zur Verfügung stehen [Bou96]. Die Grundlagen für diese Defektchemie wurden von Kröger und Vink [KV57] zuerst beschrieben. Sie führten eine Notation zur Beschreibung der entsprechenden Reaktionen ein. In Bild 3.7 ist der Sauerstofftransport schematisch mit der dazugehörigen Kröger-Vink-Notation dargestellt. Dabei bezeichnet O_O den Sauerstoff auf einem Sauerstoffplatz, V_O eine Sauerstoffleerstelle und h^\bullet ein positives Elektronenloch.

Das Bild 3.8 zeigt den zu Bild 3.7 entsprechenden Triebkraftverlauf für die Permeation von Sauerstoffionen durch die Membran.

Genauer betrachtet wird die Triebkraft durch das chemische Potential (μ) bestimmt (siehe Abschnitt 3.3.2). Da aber in den folgenden Experimenten der Sauerstoffpartialdruck die messbare Größe für die Triebkraft ist und mit hinreichender Genauigkeit der Sauerstoffpartialdruck für die Aktivität des Sauerstoffs angenommen werden kann, wird in Bild 3.8 der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks über der Membran dargestellt.

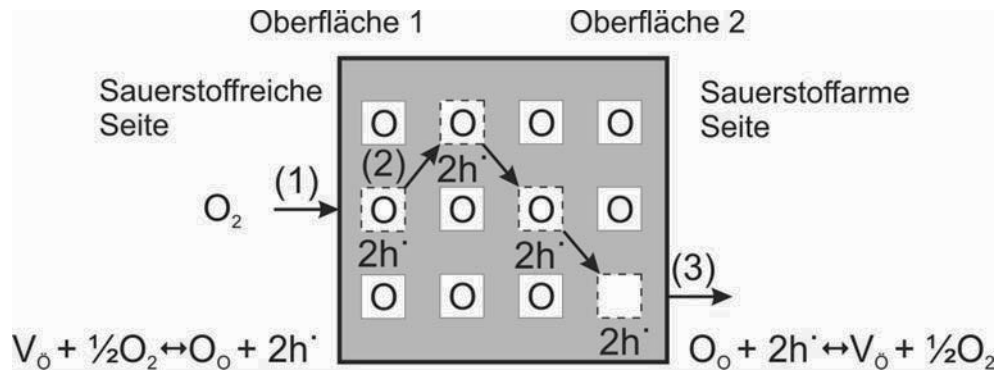


Bild 3.7: Schematische Darstellung der Sauerstoffpermeation durch eine Membran [Liu06]

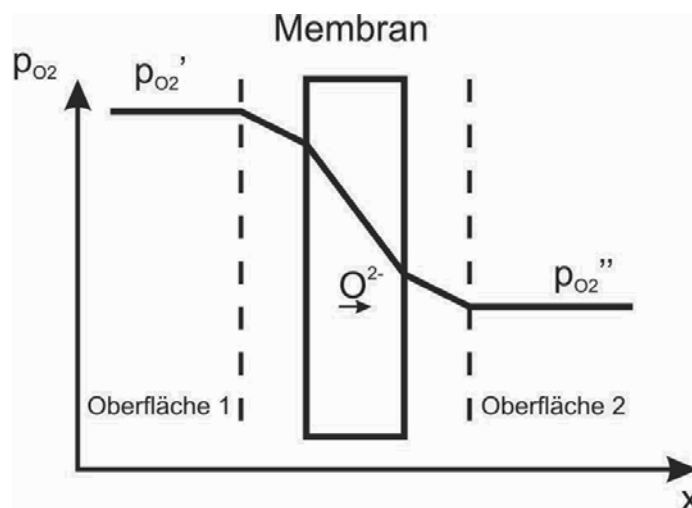


Bild 3.8: Triebkraftverlauf bei der Sauerstoffpermeation durch die Membran

Nach [Tho93] limitiert dabei der langsamste der drei Teilschritte die gesamte Permeation durch die Membran. Das führt dazu, dass eine Reduzierung der Membrandicke nicht zu einer kontinuierlichen Erhöhung der Permeation führt. Somit lässt sich eine charakteristische Membrandicke einführen. Bei dieser Membrandicke wird die Sauerstoffpermeation zu gleichen Teilen von den Oberflächeneffekten und der Diffusion durch das Bulkmaterial bestimmt [Bou94]. Eine weitere Reduzierung der Membrandicke unterhalb der charakteristischen Membrandicke hat nur einen geringen Einfluss auf die Steigerung der Permeation.

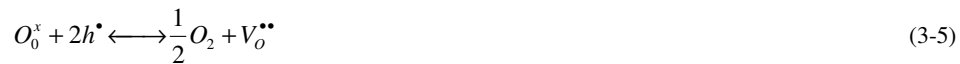
Grundlagen

In den nächsten beiden Abschnitten werden die Transportmechanismen getrennt nach den Oberflächenaustausch- und Volumendiffusionsprozessen beschrieben.

3.3.1 Oberflächenaustausch

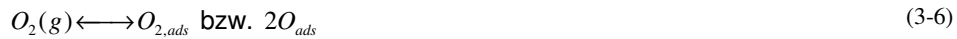
In das Perowskitgitter können nur Sauerstoffionen eingebaut und transportiert werden, da es sich bei dem Transport durch die Membran um einen Diffusionsvorgang über Sauerstoffleerstellen handelt. Alle anderen Gasspezies sind nicht an den Transportvorgängen beteiligt. Der molekulare Sauerstoff muss an der Grenzfläche zwischen Gasphase und kondensierender Phase in Sauerstoffionen aufgetrennt werden.

An der Membranoberfläche findet dementsprechend auf der sauerstoffreichen- bzw. der sauerstoffarmen Seite folgende Reaktion statt:



Dabei bezeichnet O_O^x den Sauerstoff im Gitter, $V_O^{\bullet\bullet}$ eine Sauerstoffleerstelle und h^{\bullet} ein Elektronenloch (oder auch Defektelektron).

Diese Reaktionen sind durch weitere Einzelschritte charakterisiert. Beispielfür Gleichung (3-4) lauten diese:



Dabei beschreibt die Gleichung (3-6) die Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase an der Membranoberfläche. Der Sauerstoff kann entweder als Atom oder als Molekül an der Membranoberfläche adsorbieren. Entsprechend dazu beschreiben dann die Gleichungen (3-7) und (3-8) den Einbau des Sauerstoffs in das Perowskitgitter. Weitere chemische Gleichungen, welche die hier beschriebenen Prozesse weiter aufspalten sind denkbar.

Nach [Kim97] kann der Fluss j_s an der Grenzschicht Gasphase und Membranoberfläche mit der Gleichung

$$j_s = k \cdot c_s \cdot (e^{\mu_g} - e^{\mu_s}) \quad (3-9)$$

berechnet werden. Wobei k die Geschwindigkeitskonstante des Oberflächenaustausch ist und c_s die Oberflächenkonzentration an Sauerstoffionen.

Für das chemische Potential μ_a gilt allgemein:

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln(a_a) \quad (3-10)$$

Insgesamt finden sich in der Literatur eine Vielzahl von Ansätzen zur Beschreibung des Oberflächenaustausches zwischen der Gasphase und der Membran [Has04], [Den94], [Bou94]. Die genauen Prozesse sind hierbei noch nicht zweifelsfrei verstanden.

Im Folgenden wird angenommen, dass der Oberflächenaustausch mit Hilfe einer Reaktion erster Ordnung beschrieben werden kann. Dies ist unter anderem nach [Wes95] eine mögliche Annahme für den Oberflächenaustausch. Außerdem handelt es sich hierbei um eine in der Literatur am häufigsten verwendete Randbedingung für den Oberflächenaustausch.

Das führt zu der Gleichung

$$j_s = \beta \cdot (c_{v,g} - c_{v,s}) \quad (3-11)$$

Wobei β der Oberflächenaustauschkoeffizient ist und $c_{v,g}$ die Fehlstellenkonzentration beschreibt, die ein Perowskit im Gleichgewicht mit der umgebenden Gasatmosphäre besitzt, während $c_{v,s}$ die Fehlstellenkonzentration an der Oberfläche der Membran beschreibt.

Der Oberflächenaustauschkoeffizient weist dabei nach Shao et al. und nach Xu et al. folgende Abhängigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck auf [Zho09], [Xu99]:

$$\beta = \beta_0 \cdot \sqrt{p_{O_2}} \quad (3-12)$$

3.3.2 Volumendiffusion

Nach dem Einbau des Sauerstoffs in das Perowskitgitter findet bei einem anliegenden Konzentrationsgradienten auf Grund von Fehlstellen eine Diffusion der Sauerstoffionen im Gitter statt.

Die Diffusion des Sauerstoffs setzt sich im Oxid aus dem Transport von Sauerstoffionen und dem dazu entgegen gerichteten Transport der elektronischen Ladungsträger zusammen.

Mit Hilfe der Teilleitfähigkeiten $\sigma_{O^{2-}}$ und σ_e lässt sich der Fluss von Sauerstoffionen durch die Gleichungen

Grundlagen

$$j_{O^{2-}} = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{4F^2} \frac{d\eta_{O^{2-}}}{dx} \quad (3-13)$$

und

$$j_e = \frac{\sigma_e}{F^2} \frac{d\eta_e}{dx} \quad (3-14)$$

beschreiben.

Hierbei steht η für das jeweilige elektrochemische Potential und dessen Differential für die jeweils treibende Kraft des Flusses. Die Flüsse der Elektronen und der Sauerstoffionen sind miteinander gekoppelt, was als dynamische Elektroneutralität bezeichnet wird und durch die Gleichung

$$-\frac{j_e}{2} = j_{O^{2-}} = j_o \quad (3-15)$$

beschrieben wird.

Der Gradient des elektrochemischen Potentials ($\nabla \eta_i$) berechnet sich für jeden Ladungsträger i aus dem Gradienten des elektrischen Potentials ($\nabla \phi$) und dem Gradienten des chemischen Potentials ($\nabla \mu_i$):

$$\nabla \eta_i = z_i F \nabla \phi + \nabla \mu_i \quad (3-16)$$

Die elektrochemischen Potentiale der Sauerstoffionen lassen sich mit denen der Elektronen durch die Gleichung

$$\mu_o = \eta_{O^{2-}} - 2\eta_e \quad (3-17)$$

zum chemischen Potential des neutralen Sauerstoffs zusammenfassen.

Somit folgt aus den Gleichungen (3-13), (3-14) und (3-17) für den Fluss j_o

$$j_o = \frac{\sigma_{O^{2-}} \cdot \sigma_e}{4F^2 (\sigma_{O^{2-}} + \sigma_e)} \frac{d\mu_o}{dx}. \quad (3-18)$$

Unter der Annahme, dass die elektronische Leitfähigkeit wesentlich größer ist als die ionische Leitfähigkeit, lässt sich Gleichung (3-18) zu

$$j_o = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{4F^2} \frac{d\mu_o}{dx} \quad (3-19)$$

vereinfachen.

Der Transportvorgang kann einerseits als Sauerstoffdiffusion oder andererseits als Diffusion von Sauerstoffleerstellen (ungeladen) betrachtet werden. Die zu Gleichung (3-19) entsprechende Gleichung für die Diffusion von Sauerstoffleerstellen lautet dann

$$j_v = \frac{\sigma_v}{4F^2} \frac{d\mu_v}{dx} \quad (3-20)$$

mit

$$\mu_v = \eta_v + 2\eta_e . \quad (3-21)$$

Der Betrag der ionischen Leitfähigkeit muss unabhängig vom betrachteten Modellbild sein und wird im Folgenden als σ^* bezeichnet.

Daher gilt

$$-j_v = \frac{\sigma^*}{4F^2} \frac{d\mu_v}{dx} = -\frac{\sigma^*}{4F^2} \frac{d\mu_o}{dx} = j_o . \quad (3-22)$$

Dies führt für den Fluss an Sauerstoffmolekülen über die Membran mit einer Dicke l zur Gleichung

$$j_{O_2} = -\frac{1}{16F^2 l} \int_{\mu_{O_2, Sweep}}^{\mu_{O_2, Feed}} \sigma^* d\mu_{O_2} . \quad (3-23)$$

Unter der Annahme, dass σ^* keine Funktion des chemischen Potentials (μ_{O_2}) ist und dass für das chemische Potential

$$\Delta\mu_{O_2} = RT \ln \left(\frac{a_{O_2, Feed}}{a_{O_2, Sweep}} \right) \quad (3-24)$$

gilt, ergibt sich aus Gleichung (3-23) die Wagner-Gleichung:

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2 l} \sigma^* \ln \left(\frac{a_{O_2, Feed}}{a_{O_2, Sweep}} \right) \quad (3-25)$$

Für Membranen, bei denen die Oberflächenprozesse eine zu vernachlässigende Rolle spielen, lässt sich aus Gleichung (3-25) die Sauerstoffpermeation über die Membran berechnen. Im Verlauf dieser Arbeit wird die Permeation nicht über die ionische Leitfähigkeit beschrieben, sondern über eine äquivalente Form. Diese basiert auf der Grundlage der Diffusion von Sauerstoffionen und wird in den nächsten beiden Abschnitten beschrieben.

Grundlagen

Komponenten-Diffusionskoeffizient

Mit Hilfe der Nernst-Einstein Beziehung lässt sich der Komponenten-Diffusionskoeffizient D_i der Teilchensorte i einführen:

$$D_i = B_m kT \quad (3-26)$$

Dabei ist B_m die mechanische Beweglichkeit der Spezies, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Mit dem Komponentendiffusionskoeffizienten können auch solche Diffusionsvorgänge beschrieben werden, bei denen kein ideales Verhalten der diffundierenden Spezies vorliegt. Unter nicht idealem Verhalten ist zu verstehen, dass das chemische Potential nicht proportional zu einer Partikelkonzentration sondern proportional zu Aktivität der diffundierenden Spezies ist [Ric82]. Der Zusammenhang zwischen der ionischen Leitfähigkeit und dem Komponentendiffusionskoeffizienten für die Sauerstoffionenleerstellen (D_v) bzw. die Sauerstoffionen (D_O) ist

$$\sigma^* = \frac{c_v D_v 4F^2}{RT} = \frac{c_O D_O 4F^2}{RT} . \quad (3-27)$$

Für den Fall von idealem Verhalten der diffundierenden Komponente geht der Komponenten-Diffusionskoeffizient in den Fick-Diffusionskoeffizienten über.

Chemischer Diffusionskoeffizient

Bei Ausgleichsvorgängen, welche die Stöchiometrie betreffen, müssen aus Gründen der Elektroneutralität neben Ionen bzw. Leerstellen auch Elektronen bzw. Defektelektronen fließen [Ric82]. Diese Ausgleichsvorgänge werden durch den sogenannten chemischen Diffusionskoeffizienten D_{chem} (in der Literatur oft auch \tilde{D}) beschrieben. Für die in dieser Arbeit gemachten Betrachtungen beschreibt somit der chemische Diffusionskoeffizient den Transport. Wobei gilt:

$$D_{\text{chem}} = D_{v,\text{chem}} = D_{O,\text{chem}} \quad (3-28)$$

Im Folgenden soll der Zusammenhang zwischen dem Komponenten-Diffusionskoeffizienten, der ionischen Leitfähigkeit und dem chemischen Diffusionskoeffizienten aufgezeigt werden.

Gleichung (3-22) lässt sich erweitern zu

$$j_v = - \frac{\sigma^*}{4F^2} \frac{d\mu_v}{dc} \frac{dc}{dx} . \quad (3-29)$$

Durch den Vergleich mit dem 1. Fick'schen Gesetz

$$j_v = -D_{chem} \frac{dc}{dx} \quad (3-30)$$

ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem chemischen Diffusionskoeffizienten und der ionischen Leitfähigkeit zu:

$$D_{chem} = \frac{\sigma^*}{4F^2} \frac{d\mu_v}{dc} \quad (3-31)$$

Für das chemische Potential μ_v gilt:

$$\mu_v = \mu_v^0 + RT \ln(a_v) \quad (3-32)$$

bzw. gilt für das Differential $d\mu_v$

$$d\mu_v = RT d \ln(a_v) \quad (3-33)$$

Unter Berücksichtigung, dass $dc_v = c_v d \ln c_v$ ist, ergibt sich aus Gleichung (3-31)

$$D_{chem} = \frac{\sigma^* RT}{4F^2 c_v} \frac{d \ln a_v}{d \ln c_v} \quad (3-34)$$

Daraus folgt mit Gleichung (3-27) der gesuchte Zusammenhang für den Komponenten-diffusionskoeffizient D_v und den chemischen Diffusionskoeffizienten D_{chem} :

$$D_{chem} = D_v \frac{d \ln a_v}{d \ln c_v} \quad (3-35)$$

3.4 Membrandegradation

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, ist der Gradient des chemischen Potentials $\Delta\mu$ die Voraussetzung für einen Sauerstofftransport über die Membran. Gleichzeitig kann dieser Gradient aber auch zu einer Diffusion der anderen Komponenten des Membranmaterials (der Kationen) führen. Nach [Mar03] kann das zu den folgenden drei grundlegenden Degradationphänomenen führen:

- Das aus mehreren Komponenten bestehende chemisch homogene Material wird chemisch inhomogen (Kinetische Entmischung)
- Neue Phasen können ausgebildet werden, wobei sich vor allem das zuvor einphasige Material in neue Phasen zersetzen kann (Kinetische Dekomposition)
- Die ursprüngliche Morphologie des Materials kann instabil werden (Morphologische Instabilität)

Grundlagen

Alle drei Degradationsphänomene haben dabei eine rein kinetische Ursache und zumindest die kinetische Entmischung würde sich nach dem Abfallen des Gradienten im chemischen Potential zurückbilden.

Die Ursache für die Degradation liegt in der Ausbildung eines chemischen Potentials für den Sauerstoff. Dieses führt auf Grund der entgegengesetzten Ladung der Kationen und nach der Gibbs-Duhelm Beziehung (bei konstantem Totaldruck und konstanter Temperatur über der Membran) zu einem entgegengesetzten Gradienten im chemischen Potential für die anderen Komponenten der Membran:

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B + x_O d\mu_O = 0 \quad (3-36)$$

Da die Kationenbeweglichkeit nicht gänzlich vernachlässigt werden darf, auch wenn diese weit unterhalb der Sauerstoffionenbeweglichkeit liegt, kommt es zu einer Diffusion der Kationen im entsprechenden Gradienten des chemischen Potentials (siehe Bild 3.9).

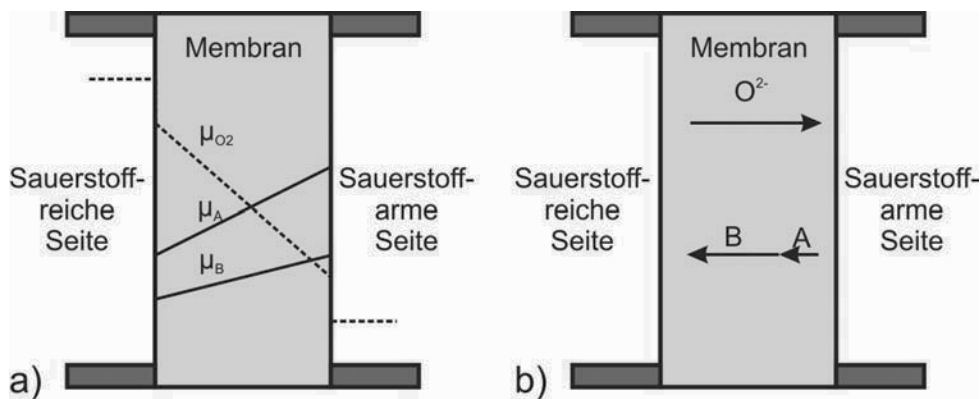


Bild 3.9: Chemisches Potential der verschiedenen Komponenten an der Membran (a) und Diffusionsrichtung der einzelnen Komponenten (b) nach [Mar03]

Neben der oben beschriebenen kinetischen Entmischung des Membranmaterials kann das Membranmaterial auch durch andere Einflüsse (z. B. die Korrosion in aggressiven Gasen) degradieren. Diese werden in diesem Zusammenhang jedoch nicht betrachtet.

4 Material und Methoden

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgewählten Membranmaterialien und stellt die zur Untersuchung eingesetzten Methoden vor. Diese zielen darauf ab, den Sauerstofftransport durch das Material zu bestimmen und die Einflüsse der verschiedenen Transportmechanismen auf den Sauerstofftransport qualitativ zu beschreiben. Zusätzlich werden hierbei Alterungsprozesse der Membranen betrachtet.

4.1 Materialauswahl

Im folgenden Abschnitt werden die für diese Arbeit gewählten Membranmaterialien vorgestellt. Generell sollte ein in zukünftigen Prozessen eingesetztes Membranmaterial

- eine hohe Permeationsrate besitzen,
- chemisch stabil sein [Ell09], [Wai09] und
- mechanische Stabilität besitzen [Hua09], [Ori97].

Für die in dieser Arbeit untersuchten Permeationseigenschaften wurden Materialien mit sehr unterschiedlichen Permeationsraten gewählt, welche sich durch ihre Einsatzbedingungen (Möglichkeit der CO₂-Spülung auf der Sweepseite) unterscheiden. Dabei gilt nach [Ste98] ein Sauerstofffluss von $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ($0.0074 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) als untere Grenze für den Einsatz in ökonomischen Industrieprozessen.

4.1.1 La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF)

LSCF ist als Referenzmaterial gewählt worden, weil hier langjährige Erfahrungen aus der Brennstoffzellenforschung (SOFC) am Forschungszentrum in Jülich vorliegen. Andere Gruppen haben bereits 1985 die guten Sauerstoffpermeationswerte von LSCF-Verbindungen veröffentlicht [Ter85].

Im hier betrachteten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich (600 - 950 °C und 0.001 - 1 atm) ist die elektronische Leitfähigkeit des verwandten Materials La_{0.60}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF60) mit 10^2 und $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ signifikant größer als die ionische Leitfähigkeit, welche im Bereich von 10^{-2} bis $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei einer Temperatur von 800 °C liegt [Wan03].

Für eine 1,65 mm dicke LSCF60-Membran finden sich Permeationswerte des Sauerstoffs von $0.15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einer Temperatur von 900 °C in einem Luft / Stickstoffgradienten

Material und Methoden

[Tho99]. Diese Werte liegen in der Größenordnung der hier gemessenen Permeationen für das LSCF58 (siehe Abschnitt 5.4).

Im Folgenden wird das LSCF58 nur noch als LSCF bezeichnet. Auf abweichende Zusammensetzungen wird gesondert hingewiesen.

Generell besitzen $\text{Sr}(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ Perowskite hohe Permeationseigenschaften. Allerdings können sich diese und auch andere Materialeigenschaften sehr stark verändern, wenn die chemische Zusammensetzung des Materials geändert wird (z. B. wenn Sr oder Co/Fe teilweise durch andere Metallionen ersetzt werden) [Li07]. Dabei hat das Defizit an Kationen auf der B-Seite des $\text{ABO}_{3-\delta}$ Perowskiten einen geringeren Einfluss auf die Sauerstoffpermeation als das Defizit auf der A-Seite des Perowskiten [Li07]. Sowohl die Sauerstoffpermeation als auch die ionische Leitfähigkeit sinkt, wenn der mittlere Ionenradius der Kationen auf der A Seite verkleinert wird (z. B. mittlerer Ionenradius La: 1,360 Å; Ba: 1,610 Å).

Des Weiteren weisen LSCF-Materialien eine hohe chemische Stabilität gegenüber aggressiven Gasen in Kraftwerksprozessen auf [Ell09], [Ben09].

Die LSCF-Membranen wurden vom Institut für Energieforschung 1 der Forschungszentrum Jülich GmbH zur Verfügung gestellt. Hier wird das Membranmaterial mit dem Sprühtrocknungsverfahren hergestellt und 5 h bei 900 °C kalziniert [Kon95]. Gesintert werden die Membranen bei 1200 °C für 5 h. Außerdem werden die Membranen bereits hier auf ihre Gasdichtigkeit untersucht.

Die porösen Oberflächen wurden über das Siebdruckverfahren auf die fertig gesinterten und polierten Membranen aufgebracht [Xin08]. Danach wurden die Membranen bei 1000 °C gesintert.

Die aktiven Oberflächenschichten wurden bei 1000 °C mit Hilfe einer Palladium-Acetat-Lösung in die Oberfläche der Membran infiltriert.

4.1.2 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)

BSCF ist als Material für das Kraftwerkskonzept gewählt worden bei dem kein CO_2 -haltiges Sweepgas verwendet wird, da es beim Kontakt mit CO_2 Karbonate bildet [Zen09], [Arn07], [Ell09] und so die Permeation zum Erliegen kommen kann. Das hohe Interesse an dem Material ist in den äußerst guten Sauerstoffpermeationseigenschaften begründet (s.u.).

Nach [Ter88] ist Barium die effektivste Dotiersubstanz bei den Perowskiten $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (A=La, Sr, Ba, Ca und Na). Barium-Kationen auf der A-Seite erhöhen im Vergleich zu Lanthan Kationen die Stabilität der Perowskitstruktur dadurch, dass diese die

Oxidation von Co^{3+} zu Co^{4+} besser unterbinden [Sha00]. Des Weiteren steigt die Permeation im bariumdotierten Perowskiten (BSCF) im Vergleich zum undotierten Perowskiten $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) leicht an und die Empfindlichkeit für geringe CO_2 Konzentration im Gas nimmt im Vergleich zum SCF ebenfalls ab [Sha00]. Auf der Feedseite der Membran führen nach Arnold et al. CO_2 -Konzentration von bis zu 10 % nur zu einem geringen Abfall der Permeation [Arn07]. Hiefür wird das Verhältnis von O_2 zu CO_2 verantwortlich gemacht, welches jedoch nicht das Verhältnis von 2:1 unterschreiten sollte.

Die Temperatur, bei der die Permeation einsetzt, sinkt beim BSCF im Vergleich zum LSCF von 500 °C auf 300 °C ab [Ter88].

Durch in situ Hochtemperatur-Röntgen-Diffraktometrie haben Wang et al. gezeigt, dass BSCF bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} atm und einer Temperatur von 900 °C phasenstabil ist [Wan05].

Die Sauerstoffpermeation wurde von mehreren Gruppen untersucht. Wang et al. haben die Permeation an einer tubularen Membran mit 8 mm Außendurchmesser und 5 mm Innendurchmesser bei einer Temperatur von 900 °C in einem Sauerstoff / Helium Gradienten gemessen und berichten von einer Permeation von bis zu $3 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ [Wan02].

Shao et al. untersuchten die Permeation an einer planaren, 1.5 mm dicken Membran und haben Flüsse von $1.6 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ bei einer Temperatur von 950 °C in einem Luft / Helium Gradienten gemessen [Sha00]. Verglichen mit dem LSCF sind die Permeationseigenschaften des BSCF somit etwa eine Größenordnung höher.

Die in dieser Arbeit untersuchten Membranen wurden von dem Projektpartner Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V. zur Verfügung gestellt. Dabei wurde das Material mittels der keramischen Methode synthetisiert. Poröse Oberflächenschichten wurden über das Siebdruckverfahren auf die gesinterten und polierten Membranen aufgebracht [Xin08]. Danach wurde die poröse Oberfläche bei 800 °C gesintert.

Die aktiven Oberflächenschichten wurden bei 1000 °C mit Hilfe einer Palladium-Acetat-Lösung in die Oberfläche der Membran infiltriert.

4.2 Permeationsteststand

Im Permeationsteststand können planare Membranen hinsichtlich ihrer Permeationseigenschaften untersucht werden. In den folgenden Abschnitten ist der Aufbau des Teststandes und die Durchführung der Permeationsexperimente beschrieben.

Material und Methoden

4.2.1 Aufbau des Permeationsteststandes

Der Permeationsteststand setzt sich aus drei modular aufgebauten Einheiten zusammen - der Gasversorgungseinheit, der Testeinheit und der Analyseeinheit.

Die Gasversorgungseinheit stellt die Gase (N_2 , O_2 , Ar, Ar/H_2 , CO_2 und He) zur Verfügung. Die Volumenströme der einzelnen Gase können im Bereich von 20 Nml/min bis 1000 Nml/min über Massendurchflussregler (Brooks, Niederlande) geregelt werden. Eine regelmäßige Kalibrierung der Massendurchflussregler erfolgt mittels eines Volumenstrommessgerätes (DryCal Defender 500 Serie, Bios International, Butler, USA). Zusätzlich ist es möglich die Gase zu befeuchten. Dabei wird durch eine begleitende Rohrheizung verhindert, dass das Wasser auskondensiert. Das so erzeugte Gasgemisch kann der Testeinheit mit einem Druck von bis zu 30 bar zugeführt werden.

Die Testeinheit besteht aus einem vertikalen 2-Zonen-Ofen (Prüfer, Deutschland) mit einer Betriebstemperatur von bis zu 1200 °C. Im Ofen befindet sich der Rezipient der die Membran aufnimmt. Die Temperatur des Ofens wird über ein Thermoelement mit Hilfe eines elektronischen Reglers (Eurotherm, England) geregelt.

Die zentrale Einheit des Permeationsteststandes stellt der Rezipient dar, in welchem die zu untersuchende Membran eingebaut wird und über den die Gasversorgung auf der Feed- und Sweepseite der Membran sichergestellt wird.

Der Rezipient für die Membrantests der MIEC-Membranen besteht aus Quarzglas. Die Membran wird im unteren Teil des Rezipienten eingebaut (siehe Bild 4.1). Hierbei können Membranen mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Dicke von 0.3 mm bis 5 mm verwendet werden.

Beide Seiten der Membran werden mittels Golddichtungen gegeneinander abgedichtet. Durch das Aufbringen einer Federkraft wird sichergestellt, dass das Gold die Membran mit dem Glas dicht verbindet. Zusätzlich erfüllt der Rezipient die Aufgabe, das Gas der Membran zu- und von der Membran abzuführen. Hierbei ist die Größe des Rezipienten so gewählt, dass ausreichende Verweilzeiten der Gase in der heißen Ofenzone gewährleistet werden können, um die Gase auf die Temperatur der Membran vorzuheizen. Des Weiteren wird über Passungen sichergestellt, dass die Membran im Rezipienten immer vergleichbar angeströmt wird, um die Reproduzierbarkeit der Experimente zu ermöglichen.

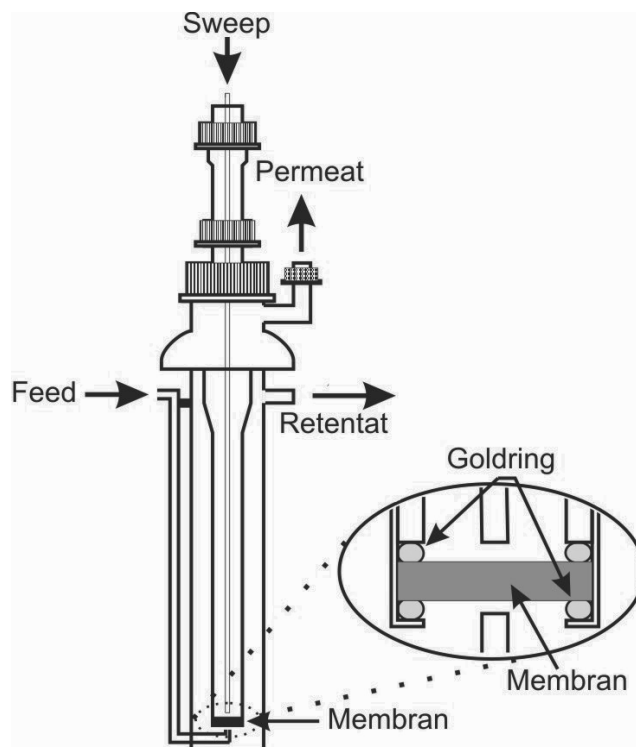


Bild 4.1: Rezipient mit Membran für Permeationsmessungen

Sämtliche der Membran zugeführten oder von der Membran weggeführten Gase gelangen in die Analyseeinheit des Teststandes. Diese besteht im Wesentlichen aus einem Massenspektrometer (Omnistar, Pfeiffer Vacuum, Deutschland). Hier werden die Gaszusammensetzungen der einzelnen Gase bestimmt. Zusätzlich kann in der Analyseeinheit der Volumenstrom der Gase über Flowmeter (Agilent, USA) bestimmt werden.

Das Bild 4.2 zeigt den Aufbau des gesamten Teststandes und die Verschaltung der zu analysierenden Gase. Der Teststand ist voll automatisiert und erlaubt somit nach vorheriger Programmierung einen automatisierten Test- und Analysebetrieb, welcher über eine grafische Benutzeroberfläche am PC überwacht werden kann.

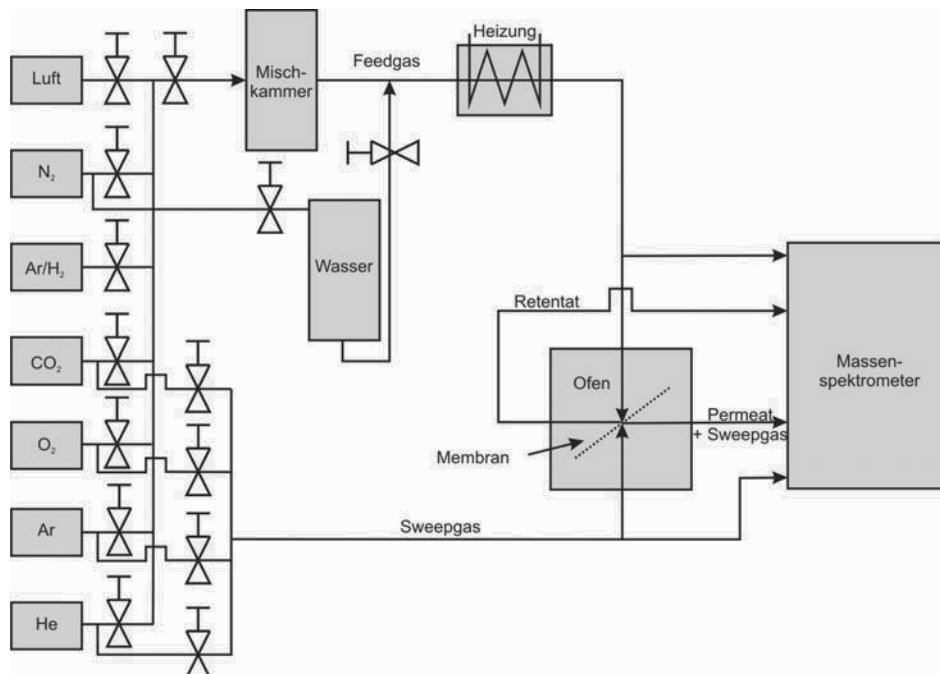


Bild 4.2: Aufbau des Teststandes zur Bestimmung der Sauerstoffpermeation durch gasdichte Membranen

4.2.2 Durchführung der Permeationsmessungen

Die Membran wird auf der sauerstoffreichen Seite über den Feedvolumenstrom mit einem Sauerstoff / Stickstoffgemisch beaufschlagt, welches auf Grund des Partialdruckunterschiedes über den Membranquerschnitt auf die sauerstoffarme Seite transportiert wird. Der überschüssige Stoffstrom des Feedvolumenstroms, welcher nicht durch die Membran permeiert, wird im Retentatstrom von der Membran abgeführt (siehe Bild 4.3). Im hier vorliegenden Messaufbau kann auf Grund des Rezipientenaufbaus aus Quarzglas die treibende Kraft für die Permeation durch die Membran nicht von einer Druckdifferenz im Absolutdruck sondern lediglich bei Umgebungsdruck auf beiden Seiten der Membran von einer Differenz im Sauerstoffpartialdruck bestimmt werden.

Auf der sauerstoffarmen Seite der Membran wird die Membran mit einem Spülgas (Ar oder CO₂) gespült. Das führt dazu, dass der durch die Membran permeierte Sauerstoff abtransportiert wird und so die Partialdruckdifferenz von der Feed- zur Sweepgasseite aufrecht gehalten wird.

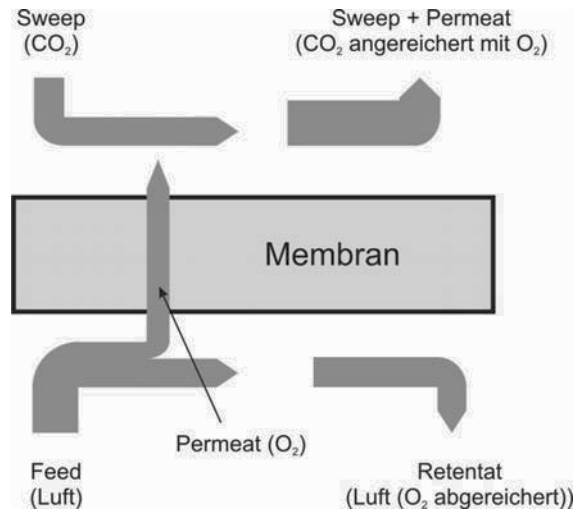


Bild 4.3: Schematischer Verlauf der Stoffströme über eine sauerstoffabtrennende Membran am Beispiel einer Sweepgasspülung

Gemessen wird die Selektivität und der Permeationsmassenstrom des Sauerstoffs durch die Membran indem der Anteil des Sauerstoffs im Sweepgas ($C_{O_2, Sweep}$) bestimmt wird, nachdem dieses die Membran gespült hat. Hierzu wird der Gasstrom in der Analyseeinheit im Massenspektrometer untersucht (siehe Bild 4.2). Gleichzeitig wird auch der Anteil des Stickstoffs im Gasstrom ($C_{N_2, Sweep}$) gemessen, um die Dichtigkeit der Membran und der Dichtungen beurteilen zu können. In die Flussberechnung geht die Konzentration des Stickstoffs ebenfalls unter der Annahme ein, dass mit jedem Stickstoffmolekül statistisch ca. 0.27 Sauerstoffmoleküle (entspricht dem Quotienten aus der Sauerstoff- zu Stickstoffkonzentration in der Luft) durch Undichtigkeiten auf die Sweepseite gelangen, wenn die Membran mit Luft auf der sauerstoffreichen Seite betrieben wird.

Zusammen mit dem Volumenfluss des Sweepgases (J_{Sweep}) ergibt sich somit über die Gleichung der Fluss (die Permeation) von Sauerstoff durch die Membran:

$$J_{O_2} = \left(C_{O_2, Sweep} - \frac{0.21}{0.79} C_{N_2, Sweep} \right) \cdot \frac{J_{Sweep}}{\left(1 - \frac{C_{O_2, Sweep}}{100} - \frac{C_{N_2, Sweep}}{100} \right)} \quad (4-1)$$

Die Flussdichte j_{O_2} ergibt sich aus dem Quotienten des Flusses J_{O_2} und der aktiven Membranfläche $A_{Membran}$.

Material und Methoden

Zur Bestimmung der Flussdichte muss demnach die Größe der Membranfläche bekannt sein, durch welche der Sauerstoff permeiert. Bei den hier durchgeführten Versuchen ist ein Teil der Membran mit einem Durchmesser von 15 mm von dem dichtenden Goldring abgedeckt (siehe Bild 4.1). Durch Messungen des aktiven Membrandurchmessers mit einer Messschraube sowie Messungen der Membranfläche mit einer Bildbearbeitungssoftware wurde die aktive Membranfläche bestimmt. Diese lag bei allen Versuchen im Größenbereich von 130 mm².

4.2.3 Weiterentwicklung des Rezipienten

Um auszuschließen, dass Strömungseffekte die Permeationseigenschaften der Membran beeinflussen, wurde der Rezipient der 1. Generation weiterentwickelt. Hierbei war es das Ziel, den Sauerstoffaustausch in der Gasphase zu beschleunigen und das Totvolumen auf der Feedseite zu verkleinern. Auf beiden Seiten der Membran wurden die gaszuführenden Rohre verjüngt, um so die Anströmgeschwindigkeit zu erhöhen um eine turbulente Anströmung zu erreichen. Allerdings konnte dies trotz der hohen Strömungsgeschwindigkeiten durch die verjüngten Rohre nicht erreicht werden.

Strömungsberechnungen von [Eng09] haben gezeigt, dass durch eine Grenzschicht, welche sich bei laminaren Anströmungen ausbildet, die tatsächliche Sauerstoffkonzentration an der Membranoberfläche im Feedgas wesentlich kleiner sein kann, als Downstream gemessen wird.

Die vergleichenden Experimente mit den Rezipienten beider Generationen haben jedoch gezeigt, dass diese Effekte unter den hier verwendeten Versuchsbedingungen nicht zum Tragen kommen.

Zusätzlich zu den Strömungsbedingungen wurde im Rahmen einer Finite-Elemente Berechnung überprüft, ob das bei Raumtemperatur einströmende Gas im Verlauf des Rezipientens bereits die Membrantemperatur erreicht. Dies ist bei allen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten bereits bei einem Strömungsweg von wenigen Zentimetern im Rezipienten der Fall. Somit sind die Temperaturen des Gases und der Membran gleich beim Auftreffen des Gases auf die Membran. Das bedeutet, dass die Membran von der Strömung nicht abgekühlt wird und so die Messergebnisse nicht verfälscht werden können.

4.2.4 Vergleichbarkeit Permeationsmessungen

Im Rahmen der Vergleichbarkeit zu unabhängigen Permeationsmessungen mit Anlagen anderer Gruppen und zur Aufgabenteilung bei großen Versuchsreihen ist ein standardisierter Messablauf notwendig. Als besonders wichtig haben sich im Rahmen dieses Vergleiches

Anströmbedingungen der Membran und die Haltezeiten der Membran bei einer Temperatur bis zur Aufnahme des Messwertes herausgestellt.

Der standardisierte Messablauf sieht gleiche thermodynamische Bedingungen an der Membran vor. Dazu wurde in einem Ringversuch festgelegt, dass die Membranen im Rezipienten senkrecht aus einer Entfernung von 10 mm mit dem Feed- und dem Sweepgas angeströmt werden. Der Innendurchmesser der eingesetzten Rohre beträgt hierbei 4 mm.

Außerdem wurden die Haltezeiten bei einer Temperatur bis zur Messung des Permeationswertes auf 4 h festgelegt. Die Ergebnisse dieses Ringversuchs zeigten dabei eine gute Vergleichbarkeit der einzelnen Permeationsmessungen.

4.3 Thermogravimetrie

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) wird die Masse bzw. die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und / oder der Zeit gemessen. Massenänderungen treten bei Verdampfung, Zersetzung, chemischen Reaktionen, magnetischen oder elektrischen Umwandlungen auf.

Bei der hier verwendeten Thermowaage (Setaram TGA16, Frankreich) kann die Temperatur und die Atmosphäre, in der die Probe ausgelagert wird, variiert und die damit verbunden Massenänderung der Probe protokolliert werden.

4.3.1 Aufbau einer Thermowaage

Die hier verwendete Thermowaage ist eine symmetrische Waage mit einer Messgenauigkeit von 0.03 µg. Durch die symmetrische Bauweise der Waage mit einem Referenztiegel und einem Probenziegel muss bei einem Gaswechsel und dem damit möglicherweise veränderten Auftriebsverhalten keine Korrektur erfolgen, da sich die Auftriebsänderung über den Referenztiegel auf beiden Seiten der Balkenwaage gleich auswirkt (siehe Bild 4.4). Die Waage wird von oben nach unten während des Betriebs mit Argon als Spülgas umspült. In unmittelbarer Umgebung vor der Probe wird in den Stoffstrom Sauerstoff eingebracht, um den gewünschten O₂-Partialdruck an der Probe einzustellen. Grundsätzlich ergibt sich somit die für diese Arbeit wichtige Möglichkeit, einen Gaswechsel in der Waage schnell durchzuführen.

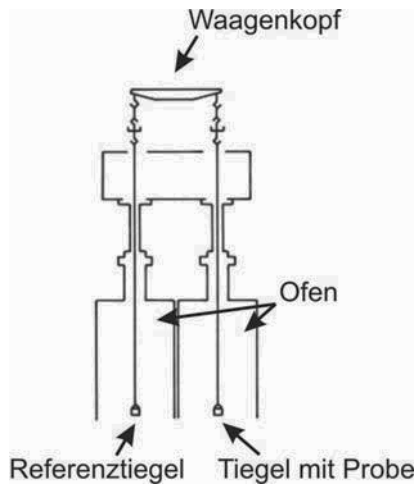


Bild 4.4: Schematischer Aufbau einer symmetrischen Thermowaage

4.3.2 Messung der Sauerstoffunterstöchiometrie

Die Transporteigenschaften einer Membran werden wesentlich durch den Konzentrationsgradienten der Fehlstellen bestimmt. Dieser lässt sich mit Hilfe der TG ermitteln. Die Messungen hierfür werden jeweils für verschiedene Temperaturen bei einem konstanten Sauerstoffpartialdruck durchgeführt.

Die Proben werden auf die Ausgangstemperatur von 1000 °C aufgeheizt und bei der Temperatur 8 h gehalten. Danach werden die gewünschten Temperaturen in 50 K Schritten mit einer Kühlrate von 2 K/min angefahren. Jede Temperatur in einem der 50 K Schritte wird dabei für 2 h gehalten, um sicherzugehen, dass sich das Gleichgewicht von Probe und Atmosphäre eingestellt hat. Durch den Ausbau von Sauerstoff bei höheren Temperaturen ändert sich das Gewicht der Probe. Daraus lässt sich die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie berechnen:

$$\Delta\delta = \frac{\left(\frac{\Delta m}{M_o} \right)}{\left(\frac{m_{th;ggw}}{M_{Probe}} \right)} \quad (4-2)$$

mit

$\Delta\delta$ Änderung der Stöchiometrieabweichung / -

Δm	Massenänderung der Probe im Bezug auf den Ausgangspunkt / g
M_O	molare Masse von Sauerstoff / g mol ⁻¹
$m_{th,ggw}$	Masse der Probe im Gleichgewicht bei 200°C / g
M_{Probe}	Molare Masse der Probe / g mol ⁻¹

Die Fehlstellenkonzentration (c_V) im Perowskiten berechnet sich aus der Sauerstoffunterstöchiometrie (δ) und dem molaren Volumen (V_M) nach

$$c_V = \frac{\delta}{V_M}. \quad (4-3)$$

Das molare Volumen ergibt sich aus der Avogadrokonstanten (N_A), dem Volumen der Einheitszelle (V_{EZ}) und der Anzahl der Formeleinheiten (z):

$$V_M = N_A \cdot V_{EZ} \quad (4-4)$$

Das Volumen der Einheitszelle und das molare Volumen der hier untersuchten Materialien ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Gitterparameter und molares Volumen von LSCF und BSCF

Material	Gitterkonstante / Å	Volumen der Einheitszelle / Å ³	molares Volumen / mol cm ⁻³
LSCF	a=5,501	350,44	35,17
	c=13,371		
	z=6		
BSCF	a=3,978	62,99	37,93

Da die absolute Unterstöchiometrie (δ) bei Raumtemperatur nicht bekannt ist, kann mit der bekannten Änderung der Unterstöchiometrie ($\Delta\delta$) nur die Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration (Δc_V) berechnet werden.

4.4 Relaxationsexperiment

Relaxationsexperimente geben durch eine herbeigeführte Änderung in der Gasphase und die daraus folgende Veränderung in der Probe Aufschluss über Eigenschaften der Probe.

Material und Methoden

In dieser Arbeit werden die Transporteigenschaften des Sauerstoffs für die Membranmaterialien untersucht. Dabei wird die Massenänderung der Probe bei einer herbeigeführten Änderung des Sauerstoffpartialdrucks in der Umgebung der Probe beobachtet (siehe Bild 4.5). Die Massenänderung der Probe wird beim Relaxationsexperiment allgemein als Antwort bezeichnet und bildet die Grundlage für die Auswertung der Transporteigenschaften.

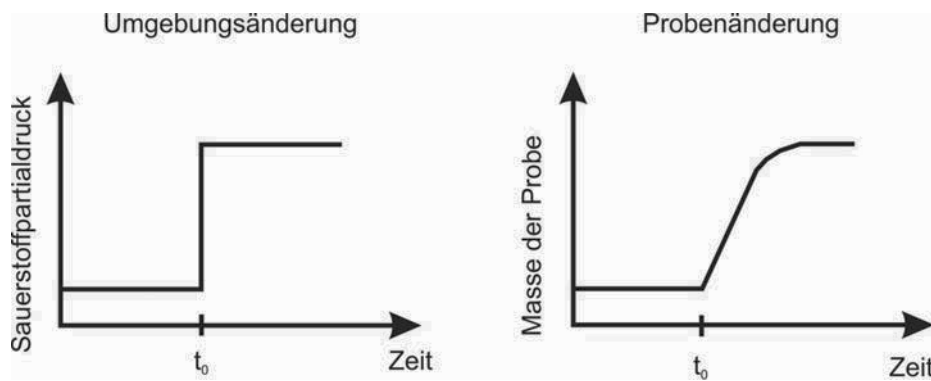


Bild 4.5: Verallgemeinerter Ablauf des Relaxationsexperimentes mit entsprechender Probenänderung

Hervorgerufen wird diese Massenänderung der Probe dadurch, dass mit der Änderung des umgebenen Sauerstoffpartialdrucks, mit dem die Probe (bzw. die Konzentration des Sauerstoffs in der Probe) sich zuvor im Gleichgewicht befand, auch eine Änderung der Konzentration des Sauerstoffs in der Probe verbunden ist. Diese Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Probe führt zu einer Änderung der Masse, welche mit der Thermowaage detektiert werden kann.

Unmittelbar ersichtlich ist, dass diese Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Probe durch Diffusionsprozesse vom Rand der Probe, welcher im direkten Kontakt mit der Umgebung ist, auf das Innere der Probe weitergegeben werden muss. Dies führt zu einer zeitlich verzögerten Massenänderung der Probe, welche charakteristische Informationen über die Diffusion des Sauerstoffs in die Probe liefert.

Im folgenden Abschnitt wird der Transportprozess genauer beschrieben.

4.4.1 Beschreibung der Transportprozesse bei Relaxationsexperimenten

Der Transport des Sauerstoffs bzw. der Sauerstoffleerstellen nach einem Sauerstoffpartialdrucksprung wird nach dem 2. Fick'schen Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c_v(x,t)}{\partial t} = D_{chem} \frac{\partial^2 c_v(x,t)}{\partial x^2} . \quad (4-5)$$

Hierbei wird lediglich eine eindimensionale Diffusion der Sauerstoffleerstellen in der Probe angenommen, da die Probengeometrie so gewählt wurde, dass die Ausmaße der Probe in die gewählte Richtung etwa fünf mal kleiner sind als in die beiden anderen Richtungen (Annahme: dünne, unendlich ausgedehnte Platte).

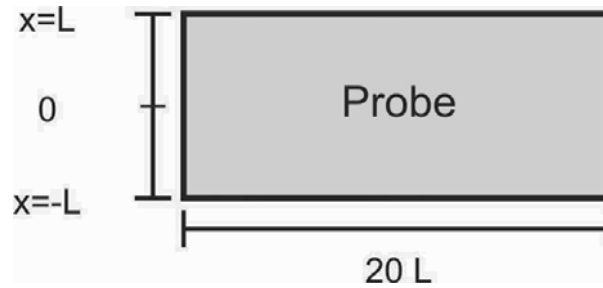


Bild 4.6: Probengeometrie für Relaxationsexperimente (Vorderansicht)

Die Anfangsbedingungen zur Lösung der partiellen Differentialgleichung (4-5) sind durch das Tempern (Probe im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre) vorgegeben. Der Sauerstoffpartialdruck in der Ofenkammer ist zu dieser Zeit $p_{O_2,i}$. Daraus folgt die Konzentration der Sauerstoffleerstellen in der Probe $c_{v,i} = c_v(p_{O_2,i})$ zu Beginn des Experimentes ($t=0$):

$$c_v(x,t=0) = c_{v,i} \quad \text{für } -L < x < L . \quad (4-6)$$

Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen nach dem Sprung des Sauerstoffpartialdrucks auf $p_{O_2,e}$ ist dann $c_{v,e} = c_v(p_{O_2,e})$. Als Randbedingung für $x = L / -L$ wird angenommen, dass hier ein Oberflächenaustausch mit der umgebenen Atmosphäre nach dem Partialdrucksprung stattfindet. Dieser Oberflächenaustausch wird als Kinetik 1. Ordnung angenommen und über folgende Gleichung beschrieben:

Material und Methoden

$$j_s = -D_{chem} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=-L,L} = \beta_{chem} (c_{v,e} - c_s) \quad (4-7)$$

mit

β_{chem}	Oberflächenaustauschkoeffizient / cm s^{-1}
$c_{v,e}$	Sauerstoffleerstellenkonzentration nach dem Partialdrucksprung / mol cm^{-3}
c_s	Sauerstoffleerstellenkonzentration in der Oberfläche der Probe / mol cm^{-3}

Vereinfacht werden kann das Lösen der Gleichungen durch die Einführung einer auf den Endzustand normierten Konzentration von Fehlstellen (C_v). Diese ist definiert durch:

$$C_v(x,t) = \frac{c_v(x,t) - c_{v,e}}{c_{v,i} - c_{v,e}} \quad (4-8)$$

Die normierte Konzentration von Fehlstellen nimmt Werte zwischen 0 und 1 an.

Die Gleichung (4-5) wird mit den entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen über ein implizites numerisches Verfahren gelöst, welches in der Literatur [Cra72] beschrieben ist.

Diskretisiert wird die Gleichung (4-5) wie folgt:

$$\frac{C_i^{m+1} - C_i^m}{\Delta t} = D_{chem} \frac{C_{i+1}^{m+1} - 2C_i^{m+1} + C_{i-1}^{m+1}}{\Delta x^2} \quad (4-9)$$

Nach dem Auflösen der Gleichung (4-9) nach C_i^m ergibt sich:

$$C_i^m = dC_{i+1}^{m+1} - (1 + 2d)C_i^{m+1} + dC_{i-1}^{m+1} \quad \text{mit } d = \frac{D_{chem} \cdot \Delta t}{\Delta x^2} \quad (4-10)$$

Die Lösung dieser Gleichung erfolgt, indem die Gleichung simultan für alle Gitterpunkte einer Zeitlinie gelöst wird.

Veranschaulicht wird dieser Lösungsweg in Bild 4.7. Hier ist zu erkennen, dass jeder Punkt der bekannten Zeitlinie „m“ Einfluss auf drei Punkte der unbekannten Zeitlinie „m+1“ hat (eine Gleichung mit drei Unbekannten (siehe Gleichung (4-10)) und somit nur eine simultane Lösung des gesamten Gleichungssystems (Lösung einer gesamten Zeitlinie) in Frage kommt.

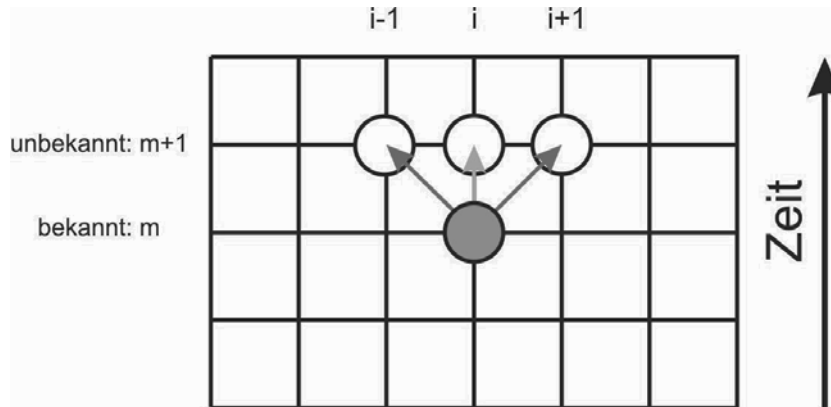


Bild 4.7: Modell der Diskretisierung für die Diffusionsgleichung (4-10)

Vor der Lösung des Systems müssen noch die bekannten Rand- und Anfangsbedingungen in das System implementiert werden.

Die Randbedingungen (Neumann-Randbedingung) werden wie folgt für die Randpunkte C_2 und C_0 bzw. C_{IM} und C_0 diskretisiert (2. Ordnung) und mit der partiellen Differentialgleichung am Rand des Gitters verknüpft:

$$\pm D_{chem} \frac{C_2 - C_0}{2\Delta x} = j_s = \beta_{chem} (c_{v,e} - c_s) \quad (4-11)$$

$$\pm D_{chem} \frac{C_{IM} - C_0}{2\Delta x} = j_s = \beta_{chem} (c_{v,e} - c_s) \quad (4-12)$$

Das Bild 4.8 stellt eine schematische Darstellung für die Diskretisierung am Randbereich der Probe dar und zeigt wie die Randbedingungen implementiert werden.

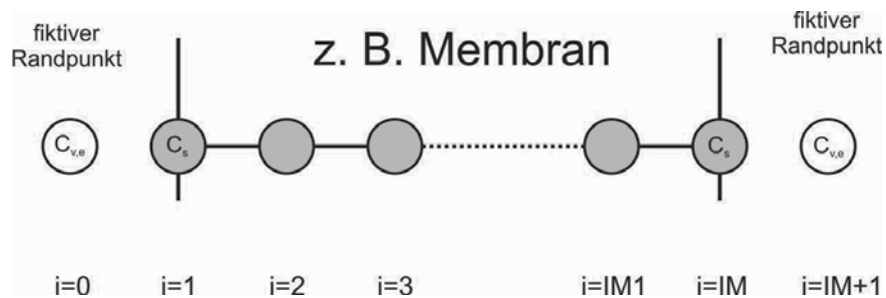


Bild 4.8: Schematische Darstellung für die Einbindung der Randbedingungen

Material und Methoden

Nach dem Einbinden der Randbedingungen (Gleichung. (4-11) und Gleichung. (4-12)) in Gleichung (4-10) ergibt sich folgendes Gleichungssystem.

$$\begin{bmatrix} b_1 & a_1 + c_1 & & & \\ a_2 & b_2 & c_2 & & \\ & a_3 & b_3 & c_3 & \\ & & & \ddots & \\ & & a_{IM1} & b_{IM1} & c_{IM1} \\ & & & a_{IM} + c_{IM} & b_{IM} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_{IM1} \\ C_{IM} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1 + 2a_1 j_s \Delta x \\ E_2 \\ E_3 \\ \vdots \\ E_{IM1} \\ E_{IM} + 2c_{IM} j_s \Delta x \end{bmatrix} \quad (4-13)$$

mit

$$\begin{aligned} a_i &= d \\ b_i &= -(1 + 2d) \\ c_i &= d \\ E_1 \dots E_{IM} &= C_1 \dots C_{IM} \text{ aus vorhergehendem Zeitschritt} \end{aligned} \quad (4-14)$$

Das Gleichungssystem wird in Matlab® gelöst. Als Zeitschrittweite (Δt) wird eine Zeit von 0.1 sec gewählt und als Ortsschrittweite (Δx) wird eine Länge von 0.01 mm gewählt.

Die Lösung der Differentialgleichung beschreibt die Konzentrationsänderung an Sauerstoff-leerstellen mit der Zeit, welche in normierter Form direkt mit normierten Messwerten der Massenzunahme aus den TG-Relaxationsexperimenten verglichen werden kann.

Das Modell gibt somit über die Eingangsgrößen des Diffusionskoeffizienten D_{chem} und des Oberflächenaustauschkoeffizienten β_{chem} die relative Massenzunahme der Probe in Abhängigkeit von der Zeit ($m(t)$) an:

$$f(D_{chem}, \beta_{chem}) = m(t) \quad (4-15)$$

Um den Diffusionskoeffizienten D_{chem} und den Oberflächenaustauschkoeffizienten β_{chem} zu bestimmen, wird die Differentialgleichung über einen Optimierungsalgorithmus jeweils für einen Parametersatz von D_{chem} und β_{chem} gelöst und mit den Kurven der Massenzunahme aus dem Relaxationsexperiment verglichen.

Als Qualität für die Übereinstimmung wird hier die Standardabweichung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten gewählt und eben diese Standardabweichung wird über die Wahl des Parametersatzes minimiert. Als Stützstellen für die Berechnung der Standardabweichung zwischen dem Messwert und dem berechneten Wert werden 200 Punkte gleichmäßig über den gesamten Verlauf der Relaxationskurve verteilt.

Nach Abschluss dieser Minimierung der Standardabweichung ist ein Wert für D_{chem} und β_{chem} gefunden, der die gemessenen Werte am besten theoretisch beschreibt.

Als Optimierungsalgorithmus wird die Funktion *fmincon* der Optimization Toolbox von Matlab® genutzt.

Ähnliche mathematische Ansätze zur Bestimmung des Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizienten aus Relaxationskurven finden sich beispielsweise in [Lan00], [Zan98] und [Wes95].

4.4.2 Durchführung der Relaxationsexperimente

Für die Relaxationsexperimente werden polierte Proben der Größe (10·10·0.5) mm bzw. (10·10·4) mm im Ofen der TG auf die Ausgangstemperatur von 700 °C erhitzt. Diese Temperatur wird ca. 6 h bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes gehalten. Danach werden die Proben mit einem Tempergas (Gemisch aus N₂ und O₂), welches eine Sauerstoffkonzentration unterhalb der zu untersuchenden Sauerstoffkonzentration aufweist, beaufschlagt, bis sich die Probe mit der umgebenen Atmosphäre im Gleichgewicht befindet. Danach wird der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre sprunghaft (< 20 sec) auf den zu untersuchenden Partialdruck erhöht und die damit verbundene Massenzunahme der Probe detektiert. Der gesamte Vorgang wird in 50 K Schritten bis zu einer Temperatur von 950 °C wiederholt.

4.5 Diffusionsmodell

Der Fluss von Sauerstoff durch die Membran lässt sich zum Einen mit dem Permeationsteststand bestimmen. Zum Anderen können auch mit der TG Daten gewonnen werden, welche es erlauben, den Fluss durch die Membran zu berechnen (siehe Abschnitt 4.4). Der Vorteil eines solchen Diffusionsmodells liegt darin, dass die berechneten Flüsse direkt mit Messwerten aus dem Permeationsteststand verglichen werden können. Der Vergleich der Ergebnisse der beiden voneinander unabhängigen Methoden zeigt, ob die Modellvorstellung den Transport des Sauerstoffs ausreichend genau beschreiben kann. Da hierbei kein Modell an bereits bestehende Daten angefügt wird, sondern eine andere Methode (Relaxationsexperimente) die Daten zur Berechnung der Vergleichswerte liefert, ist die Aussagekraft des Modells sehr hoch.

Grundsätzlich lässt sich der Fluss durch die Membran nach dem 1. Fick'schen Gesetz berechnen:

Material und Methoden

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad (4-16)$$

Bei den hier untersuchten Membranen können Oberflächenreaktionen eine wesentliche Rolle spielen und müssen somit ebenfalls betrachtet werden (siehe Bild 4.9). Hierzu werden die Randbedingungen für den Oberflächenaustausch nach [Cra72] von Gleichung (4-16) wie folgt gewählt (siehe auch Abschnitt 4.4.1):

$$\left. \frac{dc_v}{dx} \right|_{x=0} = -\beta_{chem,1} (c_{v,1} - c_{v,0}) \quad (4-17)$$

$$\left. \frac{dc_v}{dx} \right|_{x=l} = -\beta_{chem,2} (c_{v,l} - c_{v,2}) \quad (4-18)$$

Vereinfachend wird noch angenommen:

$$k = \frac{\beta_{chem}}{D_{chem}} \quad (4-19)$$

Aus den Gleichungen (4-16), (4-17), (4-18) und (4-19) ergibt sich so die Gleichung für den Sauerstofftransport durch die Membran:

$$j_{O_2} = \frac{D_{chem} k_1 k_2 \cdot (c_{v,1} - c_{v,2})}{2 \cdot (k_1 + k_2 + k_1 k_2 l)} \quad (4-20)$$

In der hier vorgestellten Gleichung wird zunächst keine Abhängigkeit des Oberflächenaustauschprozesses vom Sauerstoffpartialdruck angenommen. Diese kann im weiteren Verlauf der Auswertung jedoch einfach ergänzt werden. Zu dem wird davon ausgegangen, dass der Diffusionskoeffizient bei einer konstanten Temperatur ebenfalls unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Temperatur der beiden Parameter wird der Arrheniusansatz gewählt:

$$D_{chem} = D_{chem,0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,D}}{R \cdot T}\right) \quad (4-21)$$

bzw.

$$\beta_{chem} = \beta_{chem,0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,\beta}}{R \cdot T}\right) \quad (4-22)$$

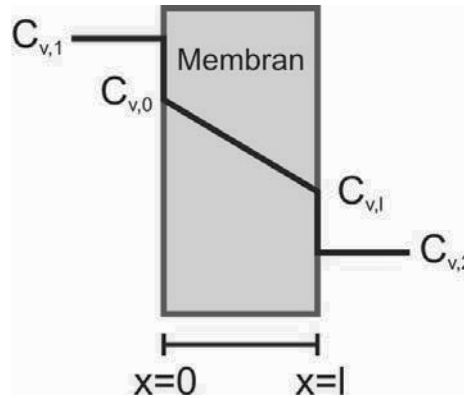


Bild 4.9: Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs an der Membran für die Berechnung der Sauerstoffpermeation

Erweiterte Modellvorstellungen, welche z. B. den Transport durch Membranen mit porösen Substraten beschreiben, finden sich in [Has04]. Modellvorstellungen zur genaueren Betrachtung der chemischen Prozesse beim Oberflächenaustausch finden sich in [Byn09]. Auch in [Wes95] wird alternativ zu dem hier gemachten Ansatz des Austauschprozesses an der Membranoberfläche ein Prozess unter Berücksichtigung der chemischen Reaktionsgleichung diskutiert. Der hier verwendete Ansatz findet sich beispielsweise auch in [Zho09].

5 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und diskutiert. Beginnend mit den thermogravimetrischen Untersuchungen im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die Grundlagen für eine Betrachtung der Sauerstofftransporteigenschaften der Perowskite gelegt. Darauf aufbauend finden sich im zweiten und dritten Abschnitt die Ergebnisse der Relaxationsexperimente, welche die Verbindung des angesetzten mathematischen Modells mit den Permeationsmessungen darstellen.

Die Ergebnisse der Permeationsmessungen werden im vierten und fünften Abschnitt des Kapitels im Bezug auf die thermodynamischen Randbedingungen ausgewertet und diskutiert. Im sechsten Abschnitt wird aus den Permeationsdaten für BSCF-Membranen über mathematische Diffusionsmodelle auf die Transporteigenschaften bei verschiedenen Temperaturen geschlossen.

Im siebten Abschnitt werden die Fehlerquellen bei der Permeationsmessung diskutiert. Im achten Abschnitt des Kapitels finden sich die Ergebnisse zur Degradation von Membranen während der Langzeituntersuchungen.

5.1 Thermogravimetrische Untersuchungen

Mit Hilfe einer Thermowaage wurde die Massenänderung von LSCF- und BSCF-Perowskiten unter verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken untersucht. Die Massenänderung gibt Aufschluss über die Änderung der Sauerstoffunterstöchiometrie bzw. über die Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration im Perowskiten.

Für die Versuche wurde eine Probe bei 950 °C in der Thermowaage zuerst für 6 h bei dem gewünschten Sauerstoffpartialdruck ausgelagert. Danach wurde die Temperatur in 50 K Schritten bis zu einer Temperatur von 600 °C abgesenkt. Nach jedem Absenken der Temperatur um 50 K wurde die Temperatur für 3 h gehalten, um sicherzustellen, dass die Probe sich im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre befindet. Speziell bei niedrigen Temperaturen in Kombination mit niedrigen Sauerstoffpartialdrücken in der Probenumgebung sind lange Haltezeiten notwendig.

5.1.1 Unterstöchiometrie LSCF

Die Stöchiometrieänderung des Perowskiten in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks ist die Grundlage für den Aufbau einer Triebkraft, welche zur Permeation des Sauerstoffs führt. Mit Hilfe der Thermowaage (siehe Abschnitt 4.3.2) wurde die Stöchiometrieänderung über

Ergebnisse und Diskussion

die Massenänderung der Probe (gesinterte Tablette) im Temperaturbereich von 700 °C bis 950 °C für Sauerstoffpartialdrücke von 0.003 atm bis zu 1 atm gemessen (siehe Bild 5.1). Hierbei ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur und mit fallendem Sauerstoffpartialdruck die Sauerstoffstöchiometrie abnimmt, also mehr Sauerstoffleerstellen im LSCF-Perowskiten gebildet werden. Für den Einsatz als Membran ist die Stöchiometrieänderung von Feed- zur Permeatseite bei konstanter Membrantemperatur von Interesse, weil diese die Triebkraft für die Permeation des Sauerstoffs beschreibt. Vergleiche mit Ergebnissen aus der Literatur zeigen eine gute Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten [Man00], [Kat03]. Beispielsweise finden Katsuki et al. bei 800 °C und einer Sauerstoffpartialdruckänderung von 1 atm auf 0.01 atm eine Stöchiometrieänderung von 0.06 [Kat03]. Hier wird für die gleiche Änderung des Sauerstoffpartialdrucks eine Stöchiometrieänderung von 0.059 berechnet.

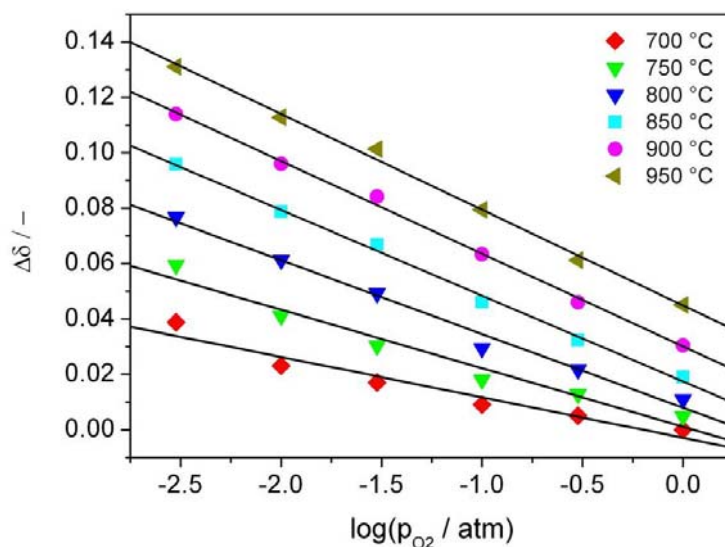


Bild 5.1: Stöchiometrieänderung von LSCF in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks für verschiedene Temperaturen

Aus dem Bild 5.2 kann die Aktivierungsenergie für die Bildung von Sauerstoffleerstellen berechnet werden. Diese liegt bei etwa 20 kJ mol⁻¹. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit Berechnungen von [Miz89].

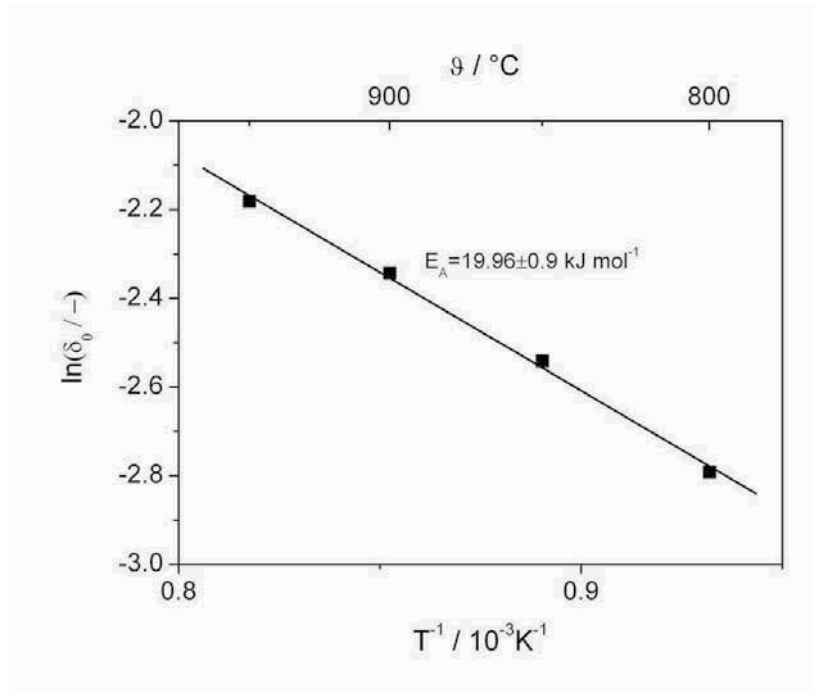
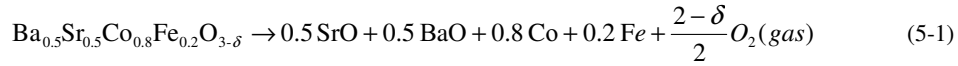


Bild 5.2 Arrhenius Darstellung für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffunterstöchiometrie bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 atm für das Material LSCF

5.1.2 Unterstöchiometrie BSCF

Die Unterstöchiometrie des BSCF-Perowskiten berechnet sich auf dem gleichen Weg, wie die des LSCF. Im Bild 5.3 sind die Ergebnisse dargestellt. Beim Vergleich mit den Ergebnissen der Unterstöchiometrie für LSCF zeigt sich, dass die Stöchiometrieänderung beim BSCF nicht so stark von dem Sauerstoffpartialdruck der umgebenen Atmosphäre beeinflusst wird, wie es bei hohen Temperaturen beim LSCF der Fall ist. Dabei ist zu beachten, dass nicht die absoluten Zahlen für die Unterstöchiometrie verglichen werden dürfen, sondern nur die Stöchiometrieänderung. Der Nullpunkt ist bei beiden Messungen willkürlich auf eine Temperatur (700 °C bzw. 600 °C) und einen Sauerstoffpartialdruck von 1 atm gesetzt worden. Bei der Thermogravimetrie kann nur eine Massenänderung der Probe gemessen werden. Die absolute Unterstöchiometrie bei den gewählten Referenzbedingungen ist zunächst unbekannt. Eine Möglichkeit der Bestimmung der absoluten Unterstöchiometrie liegt in der thermischen Zersetzung. Wang et al. haben das Material mit Wasserstoff vollständig gemäß der Formel

Ergebnisse und Diskussion



zersetzt und so eine Unterstöchiometrie von $3-\delta = 2.79$ bei Raumtemperatur in Luft bestimmt [Wan02]. Die Änderung der Unterstöchiometrie bei einer Temperaturänderung von 700 auf 900 °C wird in [Wan02] mit $\Delta\delta = 0.058$ angegeben, was von der hier berechneten Änderung der Unterstöchiometrie im gleichen Temperaturbereich von $\Delta\delta = 0.04$ um 31 % abweicht. Bucher et al. finden dagegen im beschriebenen Temperaturbereich ebenfalls eine Änderung der Unterstöchiometrie von etwa $\Delta\delta = 0.04$, was mit den hier bestimmten Werten übereinstimmt [Buc08]. Auch McIntosh et al. finden ähnlich Stöchiometrieänderungen, wie sie hier beschrieben werden [Mci06]. In [Buc08] finden sich eine Reihe von Literaturstellen mit der Angabe der Unterstöchiometrie bei Raumtemperatur, welche teilweise stark voneinander abweichen. Das lässt auf die Unsicherheit bei der Bestimmung der Unterstöchiometrie bei Raumtemperatur schließen [Moe09].

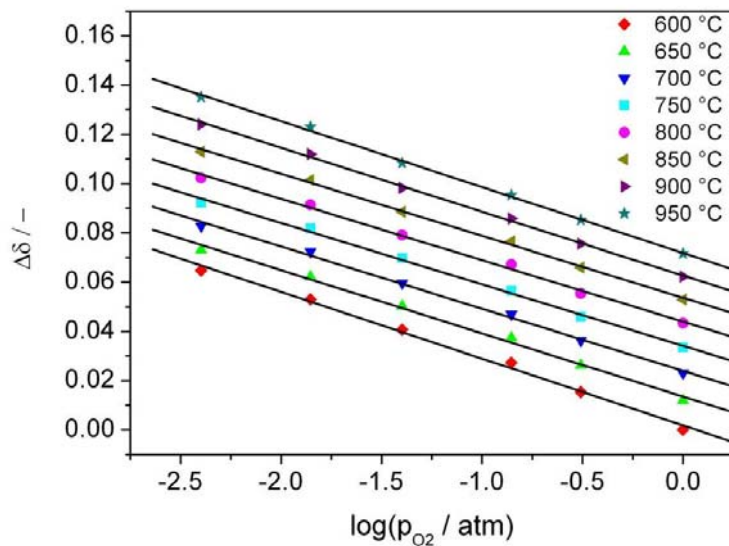


Bild 5.3: Stöchiometrieänderung BSCF in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks für verschiedene Temperaturen

Im Besonderen wurde bei der hier vorliegenden thermogravimetrischen Messung darauf geachtet, dass die Probe sich im Gleichgewicht mit der Umgebung befindet. Hierzu wurde nicht eine Temperaturrampe mit kontinuierlicher Heiz- und Kühlgeschwindigkeit abgefahren,

sondern die gewünschten Temperaturen wurden in 50 K Schritten mit einer Heiz- und Kühlrate von 2 K/min angefahren und jeweils für 3 h gehalten. Somit wird sichergestellt, dass die Probe sich im Gleichgewicht befindet.

Die Aktivierungsenergie zur Bildung von Sauerstoffleerstellen beim BSCF berechnet sich aus der Steigung der Geraden in Bild 5.4 und beträgt ca. 1.3 kJ mol^{-1} bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0.1 atm. Auch hier ist im Vergleich zum LSCF zu erkennen, dass die Unterstöchiometrie des BSCF weniger von der Temperatur beeinflusst wird, als es beim LSCF der Fall ist (geringere Aktivierungsenergie des BSCF bei der Bildung von Leerstellen als beim LSCF). Ähnlich geringe Aktivierungsenergien findet [BYN09] für $\text{Ba(Fe,Co,Zr)O}_{3-\delta}$ und [Liu96] für $\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

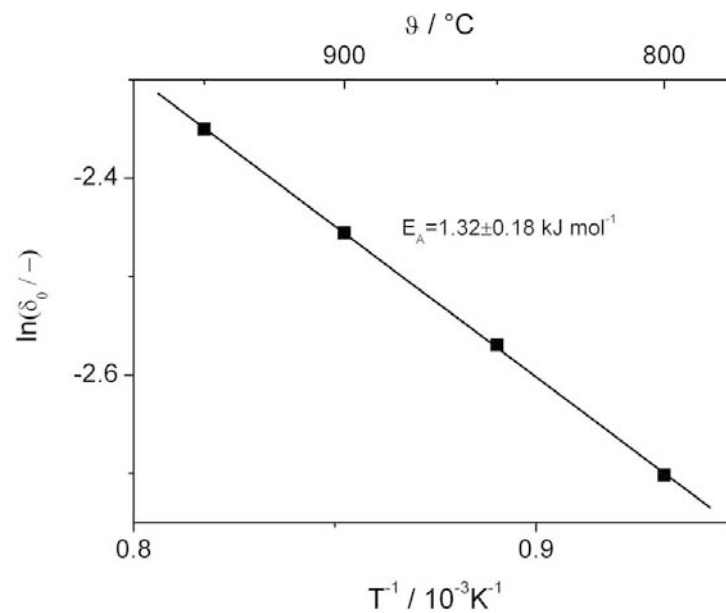


Bild 5.4: Arrhenius Darstellung für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffunterstöchiometrie bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 atm für das Material BSCF

5.2 Relaxationsexperimente LSCF

Durch Relaxationsexperimente können Parameter für den Sauerstofftransport im Perowskiten, wie der Diffusionskoeffizient und der Oberflächenaustauschkoeffizient bestimmt werden. In den folgenden Abschnitten wird die Abhängigkeit dieser Parameter von verschiedenen Einflussgrößen beschrieben.

5.2.1 Bestimmung des Diffusions- und des Oberflächenaustauschkoeffizienten

In einer ersten Versuchsreihe wurden Relaxationsexperimente mittels der Thermowaage an Proben mit einer Dicke von 1 mm durchgeführt. Die Probendicke liegt nach [Lan99] etwa im Bereich der charakteristischen Dicke L_C des verwandten Membranmaterials LSCF60. Hier bestimmen der Diffusionsprozess und der Oberflächenaustausch den Sauerstofftransport zu gleichen Teilen. Somit sollte es möglich sein, beide Größen nach einem Relaxationsexperiment mit hinreichender Genauigkeit mittels mathematischer Modelle bestimmen zu können.

Das mathematische Modell beschreibt die zeitliche Massenzunahme der Probe in Abhängigkeit der Parameter für den Oberflächenaustausch und den Diffusionskoeffizienten.

Um den Oberflächenaustauschkoeffizienten und den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln, werden im Modell die beiden Parameter solange über einen Optimierungsalgorithmus angepasst, bis eine möglichst gute Übereinstimmung der mathematisch berechneten Massenzunahme der Probe mit der experimentell bestimmten Massenzunahme gefunden wurde.

Hierbei konvergiert der Optimierungsalgorithmus gegen jeweils einen Wert für die beiden Parameter. Somit werden der Diffusionskoeffizient und der Oberflächenaustauschkoeffizient für das jeweilige Relaxationsexperiment mit den gegebenen Umgebungsbedingungen bestimmt.

Dabei zeigt sich allerdings, dass obwohl der Optimierungsalgorithmus konvergiert ist, eine Reihe von weiteren Kombinationen von Werten für den Diffusionskoeffizienten und den Oberflächenaustauschkoeffizienten existieren, welche die experimentell bestimmte Massenzunahme ähnlich gut beschreiben. Dies führt zu einer nicht eindeutigen Lösung für das aufgestellte Gleichungssystem.

Über eine Parameterstudie lässt sich die Abweichung vom Modell zum Messwert in der Umgebung der gefundenen Parameterkombination betrachten. Hierbei werden die Werte für den Diffusionskoeffizienten und den Oberflächenaustauschkoeffizienten mit einer festen Schrittweite variiert und die Übereinstimmung von Modell und Messwert überprüft. Die

Übereinstimmung berechnet sich aus den Fehlerquadraten zwischen Modell und Messwert (siehe Abschnitt 4.4.2) und wird mit σ abgekürzt.

Im Bild 5.5 sind auf der Abszisse und der Ordinate die Eingangsparameter des Modells (Diffusionskoeffizient und Oberflächenaustauschkoeffizient) aufgetragen. Auf der Applikate ist der Logarithmus der Fehlerquadratsumme aus dem mathematischen Modell und den experimentell gewonnenen Daten dargestellt. Die Eingangsparameter des Modells wurden kontinuierlich geändert und so die Fehlerquadratsumme für jede Kombination von Eingangsparametern berechnet.

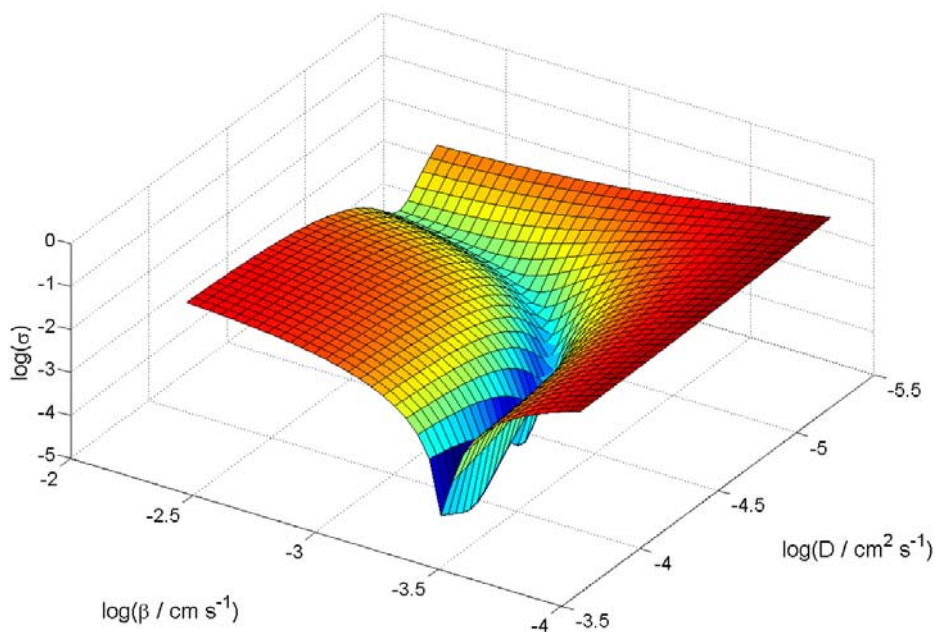


Bild 5.5: Parameterstudie in der Umgebung der bestimmten Werte für den Diffusionskoeffizienten und des Oberflächenaustauschkoeffizientens (LSCF 800°C Partialdrucksprung: 0.007 atm → 0.011 atm) Probe mit 4 mm Dicke

Hierbei ist zu erkennen, dass eine Vielzahl von Kombinatorien (gesamter blauer „Grabenbereich“) für den Diffusionskoeffizienten und den Oberflächenaustauschkoeffizienten existieren, die zu einer guten Übereinstimmung von Modell und Messwert führen.

Die möglichen Lösungen für die gesuchten Parameter eines Relaxationsversuches liegen demnach auf einer Kurve (siehe Bild 5.6). Erst der Schnittpunkt mit den Ergebnissen eines weiteren Relaxationsexperimentes mit einer Probe anderer Dicke, liefert in diesem Fall einen

Ergebnisse und Diskussion

eindeutigen Wert für den Diffusionskoeffizienten und den Oberflächenaustauschkoeffizienten (siehe Bild 5.6).

Das der Optimierungsalgorithmus bereits bei der Auswertung einer einzelnen Relaxationskurve konvergiert ist, lässt sich damit erklären, dass eine Lösung existiert, die auf eben dieser Lösungskurve liegt und besser ist, als die anderen Lösungen auf dieser Kurve. Dabei ist diese Lösung aber nur geringfügig besser, als die benachbarten Lösungen und somit der sich daraus ergebende Parametersatz als eindeutige Lösung des Problems ungeeignet (zu geringe Sensitivität des gesuchten Parameters).

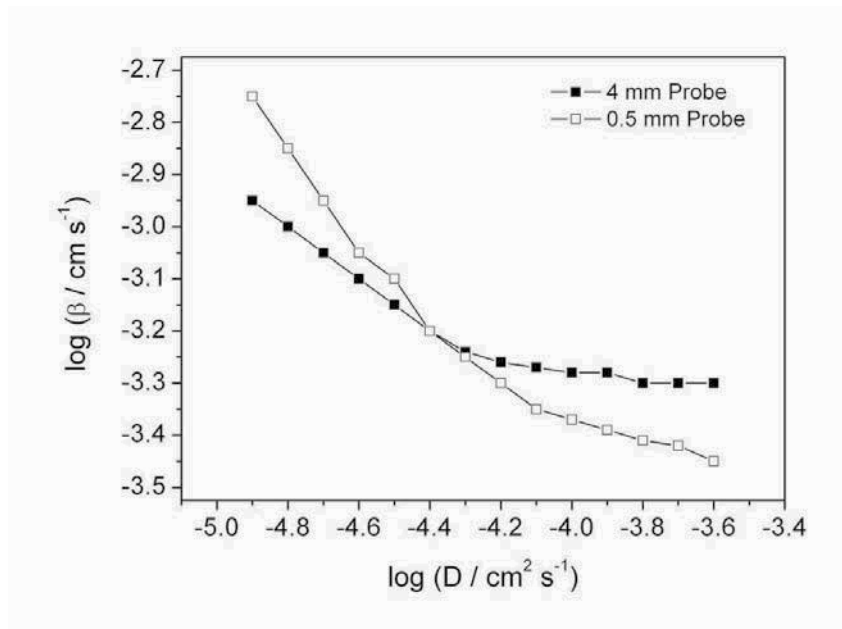


Bild 5.6: Mögliche Lösungen für die Relaxationsversuche, erst Schnittpunkt der Kurven zweier Membrandicken ergibt eindeutige Lösung (LSCF 800°C Partialdrucksprung: 0.007 atm → 0.011 atm)

Wie bereits beschrieben, schafft hier ein Relaxationsexperiment mit einer Probe anderer Dicke bei sonst gleichen thermodynamischen Bedingungen Abhilfe. Der Optimierungsalgorithmus wird auf die gleiche Weise ausgeführt, wie oben beschrieben. Allerdings gilt es nun einen Parametersatz zu finden, welcher beide Relaxationskurven mit den Proben unterschiedlicher Dicke möglichst gut beschreibt.

Wie in Bild 5.7 zu erkennen ist, findet sich für dieses Problem ebenfalls ein minimaler Betrag für die Fehlerquadrate σ , welcher dieses Mal die Abweichung zwischen den Messwerten der Relaxationsexperimente beider Proben und den theoretisch berechneten Kurven beschreibt. Allerdings ist hier im Vergleich zum Bild 5.5 zu erkennen, dass sich das Minimum

„trichterförmig“ und nicht „grabenförmig“ wie in Bild 5.5 ausbildet. Neben dem Minimum in Bild 5.7 finden sich keine weiteren lokalen Minima. Wird der gefundene Parametersatz geringfügig variiert, steigt die Abweichung zwischen Messwert und theoretischer Kurve sehr schnell an. Das zeigt, dass eine hohe Sensitivität der gefundenen Parameter vorliegt und es sich daher um eine eindeutige mathematische Lösung des Problems handelt. Die in Bild 5.5 und Bild 5.7 gezeigten Ergebnisse stehen exemplarisch für das Verhalten bei der Lösung aller hier durchgeführten Relaxationsexperimente und können qualitativ auf hier durchgeführte Experimente mit anderen Temperaturen und Partialdrucksprüngen übertragen werden.

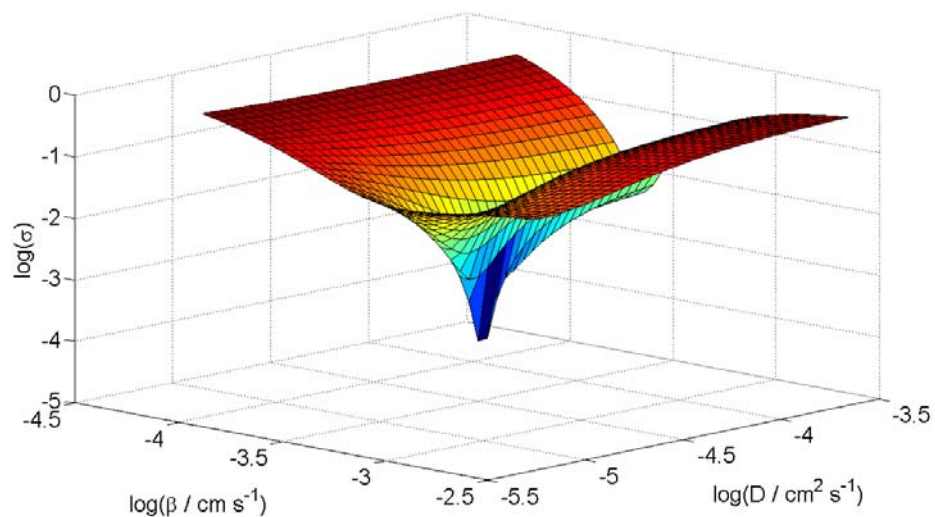


Bild 5.7: Parameterstudie in der Umgebung der bestimmten Werte für den Diffusionskoeffizienten und den Oberflächenaustauschkoeffizienten (LSCF 800°C Partialdrucksprung: 0.007 atm → 0.011 atm) Kombination aus Relaxationsexperimenten mit Proben von 0.5 mm und 4 mm Dicke

Die Notwendigkeit der Durchführung von zwei Relaxationsexperimenten an Proben mit verschiedener Dicke schränkt die durchführbaren Versuchsbedingungen dahin gehend ein, dass darauf zu achten ist, dass die Relaxation der Probe nicht schneller stattfindet, als die Thermowaage diese detektieren kann, was bei dünnen Proben (0.5 mm) schnell der Fall ist (Relaxationszeiten unter 120 s sind mit der hier verwendeten Thermowaage nicht detektierbar).

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.1: Versuchsbedingungen der durchgeführten Relaxationsexperimente

Partialdrucksprung [atm O ₂]	Probendicke [mm]	Temperaturen
$1 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-3}$	0.5 und 4	700-900 °C in 50 °C Schritten
$1 \cdot 10^{-5}$ - $1.1 \cdot 10^{-2}$	0.5 und 4	700-900 °C in 50 °C Schritten
$1 \cdot 10^{-5}$ - $3.5 \cdot 10^{-2}$	0.5 und 4	700-900 °C in 50 °C Schritten

Das führt dazu, dass im Rahmen dieser Arbeit lediglich Relaxationsexperimente im Sauerstoffpartialdruckbereich bis zu 0.035 atm durchgeführt werden konnten, denn vorgehend auf die Ergebnisse der Relaxationsexperimente gilt, dass ein Sauerstoffpartialdrucksprung bei geringeren Sauerstoffpartialdrücken (<0.05 atm) zu einer längeren Relaxationszeit führt.

Die hier durchgeführten Relaxationsexperimente sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Dabei zeigt das Bild 5.8 exemplarisch Relaxationskurven für eine 0.5 mm dicke Probe bei einem Sauerstoffpartialdrucksprung von $1 \cdot 10^{-5}$ auf $3 \cdot 10^{-3}$ atm und Temperaturen von 750 °C bzw. 900 °C. Hieraus wird die starke Abhängigkeit des Relaxationsexperimentes von der Temperatur ersichtlich. Außerdem ist im Bild die Anpassung des Simualtionsmodells an die Messwerte eingezeichnet. Auch hier zeigt sich, dass die Messwertkurven sehr gut über die aufgestellten mathematischen Beziehungen beschrieben werden können.

In den nächsten beiden Abschnitten werden die ermittelten Transportparameter (Oberflächen-austauschkoeffizient und Diffusionskoeffizient) getrennt nach ihren thermodynamischen Abhängigkeiten dargestellt.

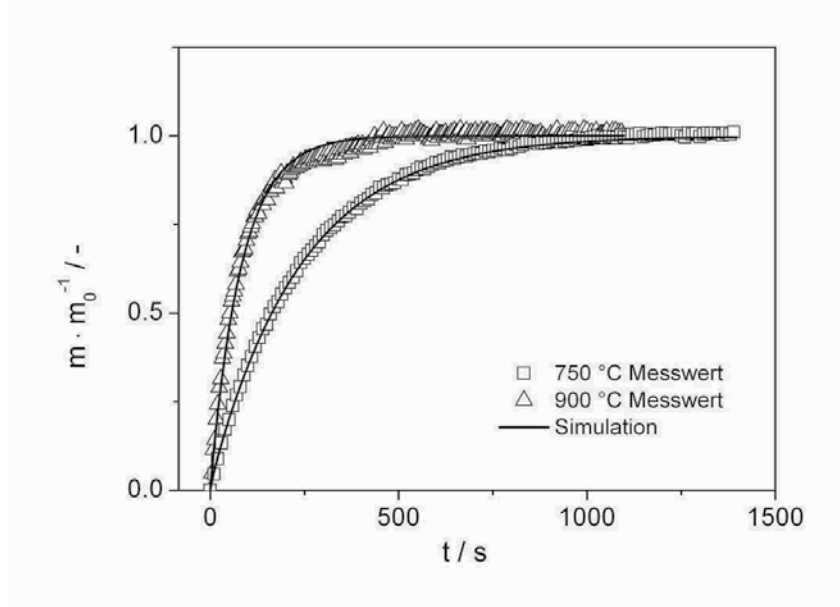


Bild 5.8: Relaxationskurve und Fit-Kurve für Relaxationsexperimente mit einer 0.5 mm dicken Probe bei einem Sauerstoffpartialdrucksprung von $1 \cdot 10^{-5}$ auf $3 \cdot 10^{-3}$ atm

5.2.2 Abhängigkeit der Transportparameter von der Temperatur

Im Folgenden soll die Abhängigkeit des Diffusions- und des Oberflächenaustauschkoeffizienten von der Temperatur untersucht werden. Zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Temperatur wird von dem Arrheniusansatz

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (5-2)$$

bzw.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (5-3)$$

ausgegangen.

Im Bild 5.9 ist der Logarithmus des Oberflächenaustauschkoeffizienten über die reziproke Temperatur für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke aufgetragen. Die Steigung der Geraden ist ein Maß für die jeweilige Aktivierungsenergie, welche im Bereich von 60-70 kJ mol⁻¹ liegt.

Ergebnisse und Diskussion

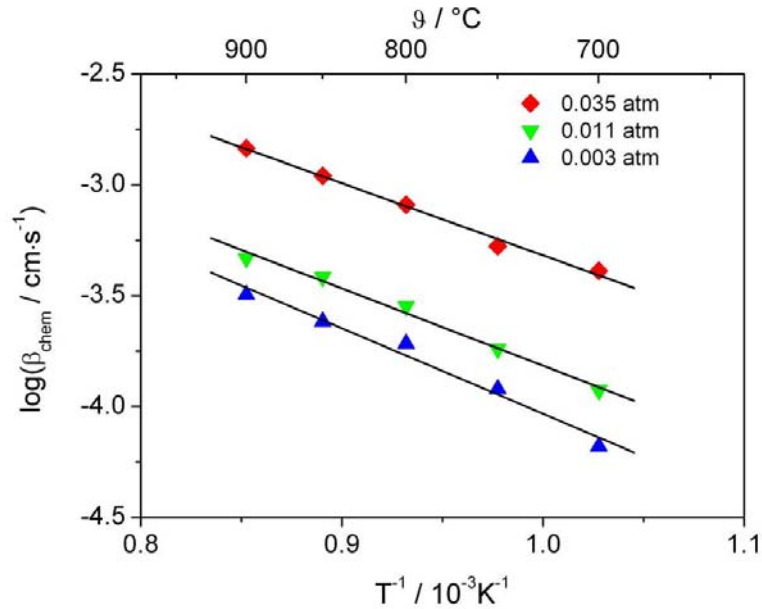


Bild 5.9: LSCF-Oberflächenaustauschkoeffizient für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke aufgetragen über die reziproke Temperatur

Der aus den Relaxationsexperimenten ermittelte Diffusionskoeffizient ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Bild 5.10 dargestellt. Die Unterscheidung in Relaxationsversuche mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken unterbleibt hier, da für die gewählten Sauerstoffpartialdrücke der Unterschied in dem Diffusionskoeffizient unterhalb von 10 % liegt und dessen Einfluss daher vernachlässigt werden kann. Das lässt darauf schließen, dass die Abweichungen im Diffusionskoeffizienten innerhalb der unterschiedlichen Relaxationsexperimente nicht von dem unterschiedlichen Sauerstoffpartialdruck stammen, sondern durch Messfehler zu Stande gekommen sind. Die Aktivierungsenergie des Diffusionskoeffizienten lässt sich aus den gegebenen Werten auf $20 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnen.

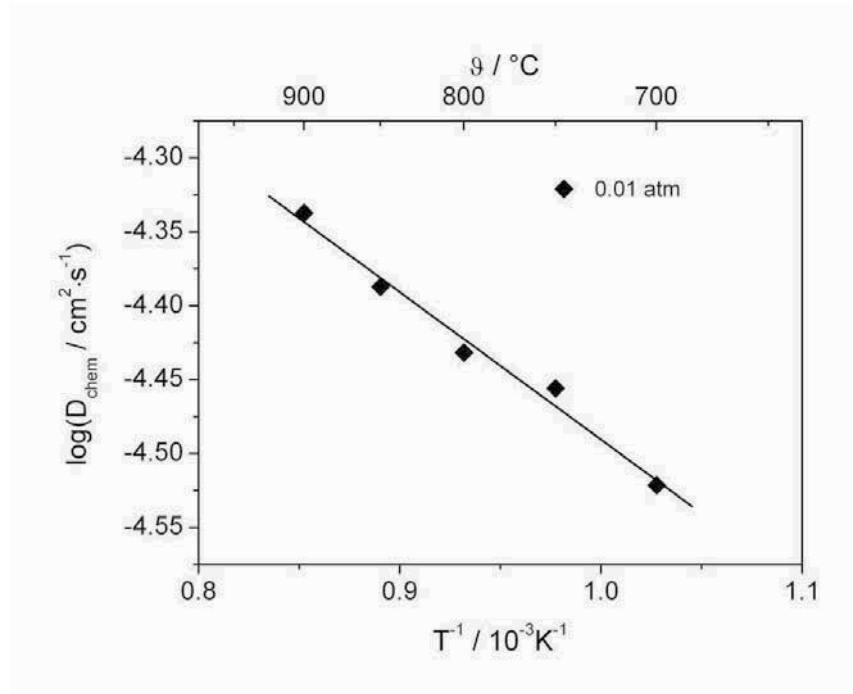


Bild 5.10: LSCF-Diffusionskoeffizient aufgetragen über die reziproke Temperatur

5.2.3 Abhängigkeit des Oberflächenaustauschkoeffizienten vom Sauerstoffpartialdruck

Während der Diffusionskoeffizient wie oben beschrieben keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweist, ist bei dem Oberflächenaustauschkoeffizienten eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zu erkennen. Das Bild 5.11 zeigt den Oberflächenaustauschkoeffizienten aufgetragen über dem Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks für verschiedene Temperaturen. Alle Geraden bis auf die für 700 °C weisen in etwa eine Steigung von 0.6 ± 0.03 auf.

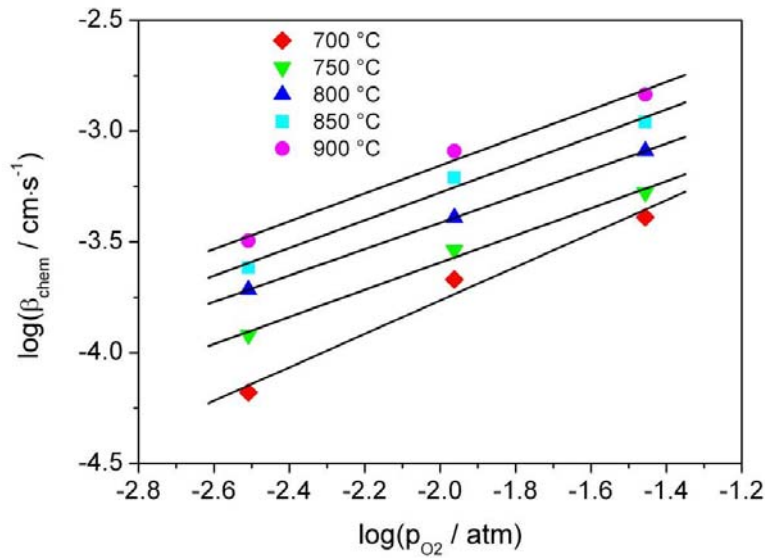


Bild 5.11: LSCF-Oberflächenaustauschkoeffizient für verschiedene Temperaturen aufgetragen über dem Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks

5.2.4 Vergleich mit Daten aus der Literatur

In der Literatur finden sich eine Vielzahl von Relaxationsexperimenten zur Bestimmung der Transportparameter, wobei sich die berechneten Koeffizienten zum Teil sehr stark unterscheiden. Ausführliche Untersuchungen hierzu wurden in [Lan00] vorgestellt. Hier wurde das dem hier verwendeten Material verwandte Material $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF60) mittels Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten untersucht. Bei 800 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 0.02 atm finden Lane et al. Werte für D_{chem} und β_{chem} von etwa $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$.

Der Vergleich mit den hier berechneten Werten zeigt, dass der hier berechnete Werte für D_{chem} etwa eine Größenordnung über den Werten von Lane et al liegt. Gleiches gilt für den Oberflächenaustauschkoeffizienten. Die hier gefundene Abhängigkeit des Oberflächenaustauschkoeffizienten vom Sauerstoffpartialdruck finden Lane et al. ebenfalls, zusätzlich wird eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von dem Sauerstoffpartialdruck angegeben. Allerdings werden bei [Lan00] soweit bekannt lediglich Relaxationsdaten von einer Probe für die Bestimmung eines Parametersatzes verwendet. Dabei bleibt unklar, ob die Sensitivität der

gefunden Parameter in ähnlichen Bereichen liegt, wie die hier vorgestellten Untersuchungen mit lediglich einer Membran. In [Byn09] werden Parameterstudien von TG Relaxationsexperimenten zur Bestimmung des Transportverhaltens von $\text{Ba(Fe,Co,Zr)O}_{3-\delta}$ Membranen vorgestellt und auch hier wird auf die Notwendigkeit der Auswertung von zwei Relaxationsexperimenten mit verschiedenen dicken Proben hingewiesen.

Diethelm et al. untersuchen in [Die04] ebenfalls die Transporteigenschaften von LSCF60 mittels Elektrochemischer Impedanz Spektroskopie (EIS) und finden für D_{chem} bei einer Temperatur von 900 °C in Luft einen Wert von $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, was gut mit dem hier gefundenem Wert von $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ übereinstimmt.

Weiter vergleichen Diethelm et al. die EIS Messungen mit Werten von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopen-Austausch-Messungen für LSCF60. Hierfür wird D_{chem} und β_{chem} gemäß der Gleichung. (3-35) berechnet. Dabei liegt der Wert für D_{chem} bei einer Temperatur von 900 °C ebenfalls im Bereich von $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und der Wert für β_{chem} liegt bei etwa $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Somit ist das hier gefundene β_{chem} in etwa um den Faktor 4 größer.

Katsuki et al. berechnen mittels thermogravimetrischer Relaxation einen vom hier untersuchten Partialdruckbereich unabhängigen Diffusionskoeffizienten von $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ der mit dem hier berechneten Diffusionskoeffizienten bei 800 °C nahezu übereinstimmt [Kat03]. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass in allen Fällen lediglich die ähnlichen Materialien LSCF58 und LSCF60 verglichen werden, wodurch sich weitere Unterschiede ergeben können.

5.3 Permeationsberechnung anhand der Relaxationsdaten und des Fehlstellengradientens für LSCF-Membranen

Die aus den Relaxationsexperimenten gewonnen Daten für den Diffusionskoeffizienten (D_{chem}) und den Oberflächenaustauschkoeffizienten (β_{chem}) können gemeinsam mit Daten des Fehlstellenkonzentrationsgradienten (Δc_v) genutzt werden, um die Permeation durch die Membran zu berechnen. Diese Berechnungen sollen zeigen, dass die in Abschnitt 4.5 vorgestellte Modellvorstellung den Transportprozess des Sauerstoffs durch die Membran richtig beschreiben kann.

Ausgangspunkt für den Vergleich ist die Berechnung der Sauerstoffpermeation nach Gleichung (5-4), welche in Abschnitt 4.5 hergeleitet wurde.

$$j_{\text{O}_2} = \frac{D_{\text{chem}} k_1 k_2 \cdot (c_{v,1} - c_{v,2})}{2 \cdot (k_1 + k_2 + k_1 k_2 l)} \quad (5-4)$$

Ergebnisse und Diskussion

Dabei berechnet sich der Fehlstellenkonzentrationsgradient aus den Messungen der Nichtstöchiometrie mit Hilfe der TG (siehe Abschnitt 5.1.1). Da hierbei nur Daten der Fehlstellenkonzentrationsänderung (Δc_v) mit unbekannter Fehlstellenkonzentration bei Raumtemperatur vorliegen, stellt für die Berechnung kein Problem dar. Für die Berechnung der Sauerstoffpermeation ist nur der Fehlstellenkonzentrationsgradient ($c_{v,1} - c_{v,2}$) von der Feedseite zur Sweepseite von Interesse. Die unbekannte Fehlstellenkonzentration bei Raumtemperatur hat durch die Differenzenbildung keinen Einfluss auf das Ergebnis.

Für einen Vergleich der berechneten Permeationen mit den Messwerten des Teststandes müssen die thermodynamischen Rahmenbedingungen der Messung am Teststand herangezogen werden – sprich, welche Temperatur lag bei der Messung an der Membran vor und wie groß waren die Sauerstoffpartialdrücke an der Membran bei der Messung.

Die Temperatur geht in Gleichung (5-4) über die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, des Oberflächenaustauschkoeffizienten und den Fehlstellenkonzentrationsgradienten ein. Die Sauerstoffpartialdrücke gehen in den Oberflächenaustauschkoeffizienten und den Fehlstellenkonzentrationsgradienten ein.

Im Folgenden wird für die jeweilige Temperatur und den Sauerstoffpartialdruck der Fehlstellengradient berechnet. Weiter wird durch Interpolation der Wert für den Diffusionskoeffizienten und den Oberflächenaustauschkoeffizienten für die gewählte Temperatur und den Sauerstoffpartialdruck berechnet (die Abhängigkeiten sind in den Abschnitten 5.2.2 und 5.2.3 beschrieben). Somit sind alle Variablen der Gleichung (5-4) bekannt und der Fluss kann berechnet werden. Vorgreifend auf die Ergebnisse der Permeationsmessungen aus dem Abschnitt 5.4.1 an LSCF-Membranen zeigt das Bild 5.12 den Vergleich der hier berechneten Permeationen (Simulationsergebnissen) mit den experimentell bestimmten Permeationswerten.

Die simulierten Permeationsergebnisse liegen dabei generell bei etwas niedrigeren Sauerstoffflüssen als die gemessenen Werte aus dem Permeationsteststand. Wichtig ist aber der qualitativ vergleichbare Verlauf von Messergebnissen und Simulationsergebnissen.

Somit lässt sich bestätigen, dass das der Simulation zu Grunde liegende Modell (siehe Abschnitt 4.5) den Sauerstofftransport durch die Membran mit den Einflüssen von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und Membrandicke beschreiben kann.

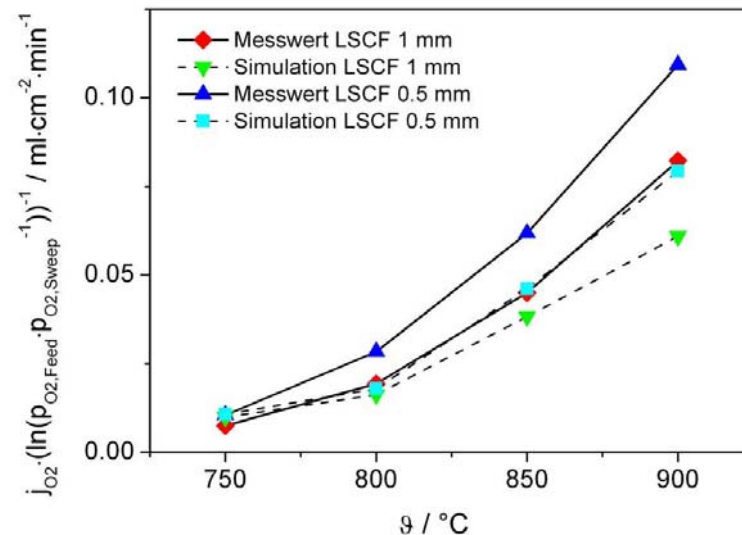


Bild 5.12: Vergleich von LSCF-Permeationsmessungen mit Permeationsberechnungen aus Daten der TG Relaxationsexperimente

Als Fehlerquellen bei den Relaxationsexperimenten kommen z. B. idealisierte Vorstellungen des Probenkörpers (1-D Geometrie) und nicht ideale Gaswechsel in der TG in Frage. Fehlerquellen des Permeationsteststandes werden in Abschnitt 5.6 diskutiert.

Weitere Probleme ergeben sich, wenn Berechnungsergebnisse aus den Relaxationsexperimenten extrapoliert werden sollen. Die starke Zunahme des Oberflächenaustauschkoeffizienten mit dem Sauerstoffpartialdruck würde dazu führen, dass die Permeation immer weiter mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ansteigen würde. Dies kann allerdings im Experiment nicht beobachtet werden.

Um das Modell weiter ausbauen zu können, müssten Relaxationsexperimente mit Sauerstoffpartialdrucksprüngen zu höheren Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt werden, die die Kinetik in diesem Bereich beschreiben. Die hier verwendete Thermowaage lässt eine Messung solch schneller Austauschvorgänge nicht zu. Somit kann die Simulation der Sauerstoffpermeation nur in dem durch die Relaxationsexperimente vorgegebenen Bereich durchgeführt werden. Des Weiteren stellten Wang et al. fest, dass die hier angenommene lineare Kinetik für den Oberflächenaustauschkoeffizienten nur bei kleinen Partialdrucksprüngen von $p_1/p_2 < 20$ gilt [Wan01].

Ergebnisse und Diskussion

Hier durchgeführte Versuche, eine Abhängigkeit des Oberflächenaustauschkoeffizienten an Proben mit verschiedenen Oberflächen (poröse Oberfläche, katalytisch aktivierte Oberfläche) nachzuweisen, waren nicht erfolgreich. Möglich ist, dass bei den hier durchgeführten Sauerstoffpartialdrucksprüngen bei sehr kleinen absoluten Sauerstoffpartialdrücken, die spezifische Oberfläche der Probe keinen Einfluss auf den Oberflächenaustausch hat.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Transportprozesse über Relaxationsexperimente an der Thermowaage identifiziert und Abhängigkeiten in begrenzten thermodynamischen Bereichen angegeben werden können. Dabei sind aber relativ lange Relaxationszeiten auf Grund der begrenzten zeitlichen Auflösung der Thermowaage notwendig.

Erfolgsversprechender könnten Relaxationsversuche z. B. über die Leitfähigkeit einer Probe sein, wie sie in [Lan00] zu finden sind.

Zusätzlich kann bei einer schnellen Relaxation der Probe nicht mit einem Gaswechsel zur Änderung des Sauerstoffpartialdrucks in der Probenumgebung gearbeitet werden. Dieser könnte unter Umständen erst mit der Relaxation der Probe abgeschlossen sein. Eine Alternative hierzu wäre die Änderung des Absolutdrucks in der Probenumgebung, welche sehr viel schneller erfolgen könnte als eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks über den Gasaustausch.

5.4 Permeationsmessungen LSCF-Membranen

Die Permeation von Sauerstoff wurde an verschiedenen LSCF-Membranen (Membrandicken, Membranoberflächen) und unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen im Permeationsteststand (siehe Abschnitt 4.2) gemessen. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse dieser Messungen getrennt voneinander dargestellt.

5.4.1 Permeationsmessungen LSCF-Bulkmembranen und LSCF-Membranen mit porösen Oberflächenschichten

Die Permeationsmessungen von LSCF-Membranen mit verschiedenen Dicken in einem Luft / Ar Gradienten bei Temperaturen von 750-950 °C zeigen zum Einen, dass mit steigender Temperatur die Permeation durch die Membran ansteigt (siehe Bild 5.13). Weiter ist zu erkennen, dass die Reduzierung der Membrandicke um den Faktor zwei die Permeation ansteigen lässt. Allerdings wird hierdurch kein Anstieg um den Faktor zwei erreicht, wie es die Gleichung. (3-25) vermuten lassen würde. Das führt zu dem Schluss, dass Oberflächenprozesse bei dem Sauerstofftransport durch die Membran eine wichtige Rolle spielen.

Um die Kinetik der Oberflächenprozesse zu verbessern, wurden auf LSCF-Membranen verschiedene Oberflächen aufgebracht, welche die Oberflächenlimitierung abschwächen sollten.

Messungen haben gezeigt, dass durch das Aufbringen einer porösen Oberflächenschicht auf der Sweepseite der Membran die Permeation durch die Membran erhöht werden kann. Die poröse Schicht wurde mit Hilfe des Siebdruckverfahrens auf eine LSCF-Bulkmembran aufgebracht [Xin08].

Durch die poröse Schicht auf der Membran wird die relative Oberfläche vergrößert (siehe Bild 5.14). Dies führt zu einem verbesserten Oberflächenaustausch mit der Gasatmosphäre. Wie in Bild 5.13 zu sehen ist, lässt sich so bei den 0.5 mm dicken Membranen die Permeation deutlich steigern.

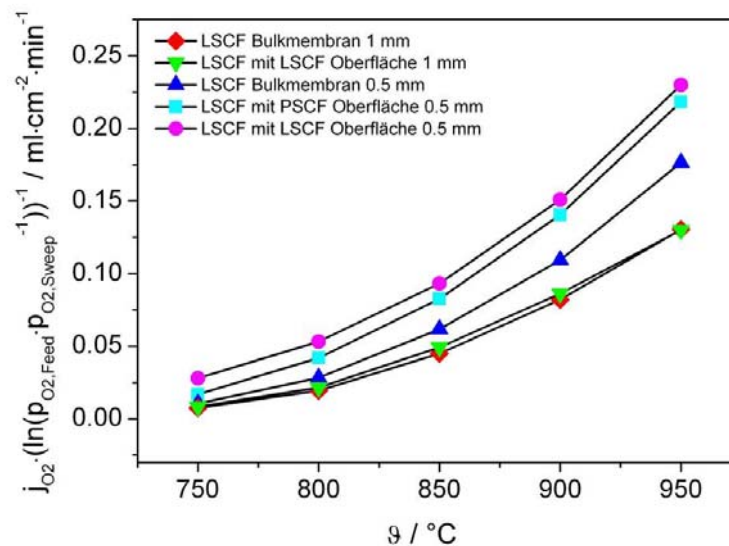


Bild 5.13: Sauerstoffpermeation durch verschiedene LSCF-Membranen mit teilweise porösen Oberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Luft / Ar Gradienten.

Dabei führen poröse Schichten aus unterschiedlichen Materialien zu unterschiedlich guten Verbesserungen der Permeationseigenschaften.

Generell haben Untersuchungen gezeigt, dass die Permeation durch PSCF-Bulkmembranen geringer ist, als durch vergleichbare LSCF-Membranen [Ell09]. Das erklärt auch hier die

Ergebnisse und Diskussion

geringere Permeation durch die LSCF-Membran mit PSCF-Oberfläche im Vergleich zur LSCF-Membran mit LSCF-Oberfläche.

Die poröse Schicht auf der 1 mm dicken LSCF-Membran hat kaum eine permeationssteigernde Wirkung, was dadurch begründet werden kann, dass bei einer 1 mm dicken Membran die Oberflächenprozesse im Verhältnis zur Diffusion durch das Bulkmaterial einen geringeren Einfluss haben.

Weiter wurde eine Membran mit einer sehr viel feineren Oberfläche mit Partikeln im sub- μm Bereich hergestellt (siehe Bild 5.14d)) [Bau09]. Die spezifische Oberfläche erhöhte sich im Vergleich zu den Standardpulvern stark (vergleiche Bild 5.14b) und Bild 5.14d)). Auf Grund der Oberflächenstruktur konnte die Membran nur bis zu einer Temperatur von 800 °C untersucht werden (herabgesetzte Sinteraktivität).

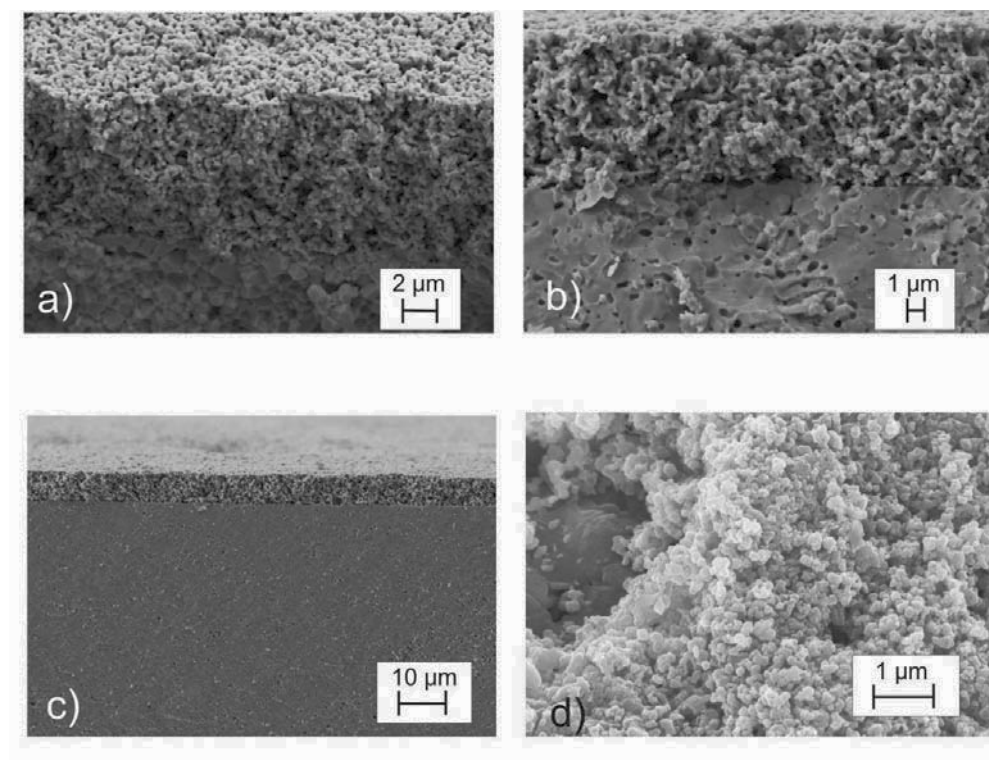


Bild 5.14: REM-Aufnahmen der porösen Oberflächenstrukturen nach der Permeationsmessung: a) LSCF-Substrat mit PSCF-Oberfläche, b)-c) LSCF-Substrat mit LSCF-Oberfläche, d) LSCF-Substrat mit „feiner“ LSCF-Oberfläche

Hierbei zeigte sich jedoch keine Verbesserung der Permeation im Vergleich zu einer LSCF-Membran mit einer porösen LSCF-Oberfläche aus dem Standardpulver, welche über das Siebdruckverfahren aufgebracht wurde (siehe Bild 5.15).

Eine weitere Erhöhung der Permeation durch das Aufbringen von porösen Schichten auf beiden Membranseiten ist nicht festzustellen, wie das Bild 5.15 zeigt. Die Permeationswerte für die LSCF-Membranen mit poröser Oberfläche auf der Sweepseite, mit „feiner“ LSCF-Oberfläche auf der Sweepseite und mit porösen Oberflächen auf beiden Seiten sind nahezu identisch.

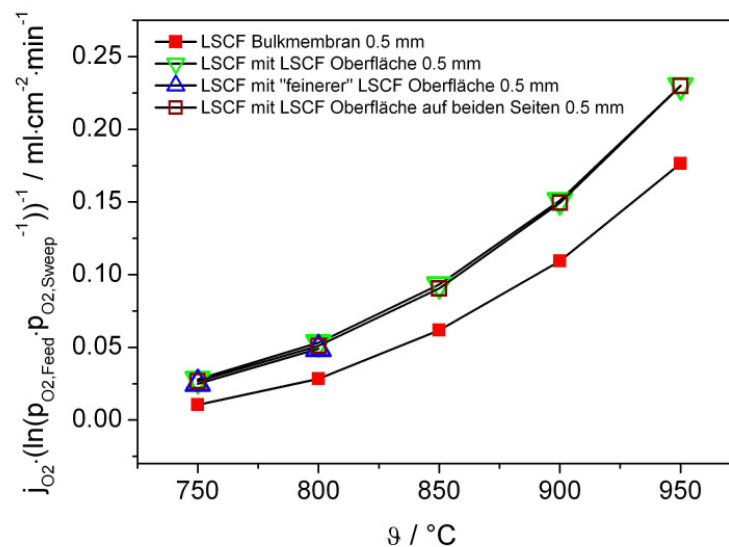


Bild 5.15: Sauerstoffpermeation durch verschiedene LSCF-Membranen mit porösen Oberflächen auf Feed- und Sweepseite in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Luft / Ar Gradienten.

5.4.2 Permeationsmessungen LSCF-Membranen mit aktiver Oberflächenschicht

Im Folgenden wird untersucht, ob die auf der Sweepseite aufgetragenen porösen Schichten den Einfluss der Permeationsminderung durch den Oberflächenaustausch bereits aufgehoben haben oder ob noch mehr Potenzial für eine Steigerung der Permeation vorhanden ist.

Eindeutig ist bereits, dass eine weitere Erhöhung der Membranfläche keine weitere Erhöhung der Permeation bewirkt (Vergleich von poröser Oberfläche und „feiner“ porösen Oberfläche in Abschnitt 5.4.1).

Ergebnisse und Diskussion

Im nächsten Schritt wird daher die Permeation an Membranen mit katalytisch aktivierter Oberfläche untersucht. Hierzu wurde einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran bei einer Temperatur von 1000 °C mit Hilfe einer Palladium-Acetat-Lösung Palladium in die Oberfläche infiltriert.

Zum Vergleich mit vorhergehenden Ergebnissen ist im Bild 5.16 auch noch die Permeationsmessung einer 0.5 mm LSCF-Membran mit poröser LSCF-Oberfläche eingezeichnet. Es zeigt sich, dass durch die Pd-Oberfläche die Permeation ebenfalls erhöht werden kann. Die Steigerung aber nicht größer ist, als jene, die durch poröse Oberflächen erzielt werden kann.

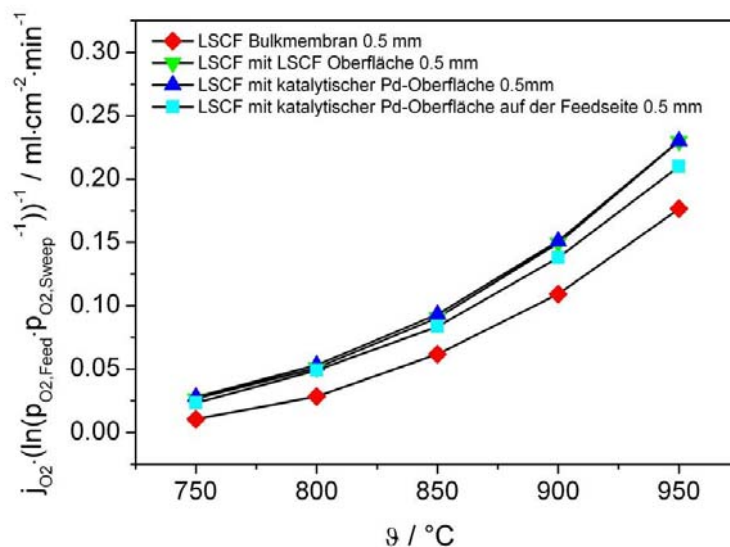


Bild 5.16: Sauerstoffpermeation durch verschiedene LSCF-Membranen mit teilweise katalytisch aktivierter Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Luft / Ar Gradienten.

Weiter wurde der Einfluss einer Pd-Schicht auf der Feedseite der Membran untersucht. Hierbei ist eine Permeationssteigerung im unteren Temperaturbereich zu beobachten, welche in etwa dem Faktor entspricht, um den die Schicht auf der Sweepseite auch die Permeation gesteigert hat. Diese fällt aber mit steigender Temperatur etwas ab und erreicht bei hohen Temperaturen (950 °C) nicht die Steigerung, die die Schicht auf der Sweepseite hervorgerufen hat.

Das lässt darauf schließen, dass bei hohen Temperaturen die Oberflächenreaktion auf der Sweepseite die Permeation weiterhin limitiert. Eine Steigerung der Oberflächenreaktion auf der Feedseite hat somit einen geringeren positiven Einfluss auf die Erhöhung der Permeation

im hohen Temperaturbereich (950 °C), als vergleichbare Steigerungen der Oberflächenreaktion auf der Sweepseite.

Im Bild 5.17 ist ein Vergleich der Permeationssteigerung der LSCF-Membranen mit aktiver Oberfläche auf der Sweep- und der Feedseite zu einer LSCF-Membran mit polierten Oberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

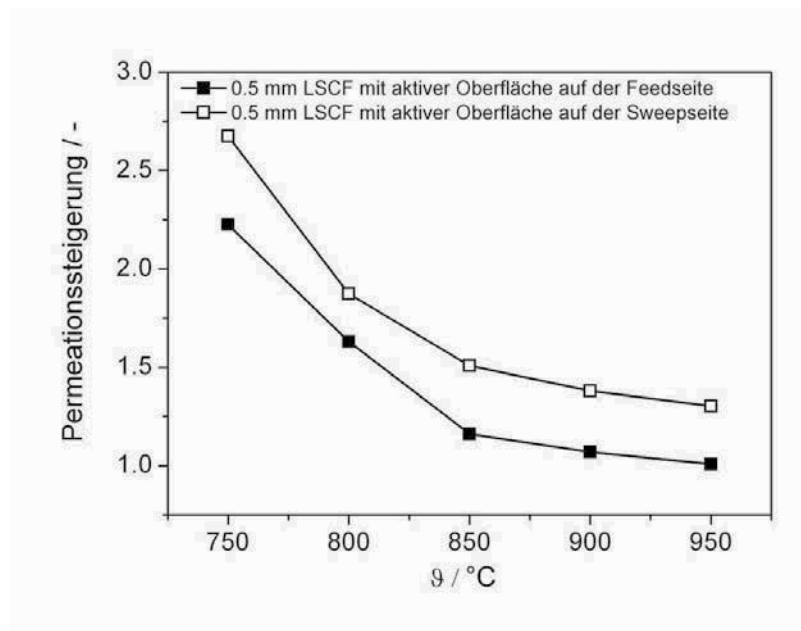


Bild 5.17: Faktor, um den die Sauerstoffpermeation durch aktive Oberflächen auf der Sweepseite bzw. auf der Feedseite einer 0.5 mm LSCF-Membran im Vergleich zu einer polierten 0.5 mm LSCF-Membran gesteigert werden kann

Hierbei fällt auf, dass die Steigerung mit größer werdender Temperatur in eine Sättigung nahe den Permeationswerten durch die polierte Membran zu liegen scheint. Dagegen können aktive Oberflächen bei Temperaturen um 750 °C die Permeation etwa um den Faktor 2.5 steigern.

Weiter ist auffällig, dass der Verlauf der Permeationssteigerung der aktiven Schicht auf Sweep- und Feedseite nahezu identisch ist. Lediglich der Betrag der Permeationssteigerung fällt auf der Sweepseite größer aus.

Die Ursache für das Abflachen der Permeationssteigerung bei hohen Temperaturen kann zum einen darin liegen, dass die Permeation bei hohen Temperaturen nur noch von der Bulkdiffusion dominiert wird und so die katalytische Oberfläche keinen Einfluss mehr besitzt. Zum Anderen ist es möglich, dass einer der zahlreichen Oberflächenreaktionsschritte (siehe

Ergebnisse und Diskussion

Abschnitt 3.3) mit steigender Temperatur geschwindigkeitslimitierend wird, welcher nicht durch die aktive Oberfläche katalytisch unterstützt wird. Dieser Schritt würde dann die Geschwindigkeit der gesamten Oberflächenreaktion bestimmen.

5.4.3 Zusammenfassung LSCF-Permeationsmessungen

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier gemessenen Permeationswerte für LSCF-Bulkmembranen sehr gut mit Literaturwerten der leicht veränderten Materialzusammensetzung des $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF60) übereinstimmen [Lan99], [Ben99].

Bereits bei Membrandicken von 0.5 mm wird ein Großteil der Permeation durch LSCF-Membranen von Oberflächenprozessen beeinflusst. Eine Steigerung der Permeation ist somit sowohl durch das Aufbringen von porösen Oberflächenschichten und der damit verbundenen Erhöhung der relativen Oberfläche, sowie durch das Aufbringen von katalytischen Schichten möglich.

Hierbei liegen die Permeationssteigerungen im Vergleich zu polierten Membranen gleicher Membrandicke bei Temperaturen von 750 °C etwa bei einem Faktor von 2.5. Dieser Faktor nimmt jedoch mit steigender Temperatur kontinuierlich bis zu einer Steigerung um den Faktor 1.2 bei 950 °C ab (siehe Bild 5.17). Ein Unterschied in der Permeationssteigerung durch poröse LSCF-Oberflächen oder katalytische Pd-Oberflächen ist nicht festzustellen.

Generell gilt hier, dass die Permeationssteigerung auf der Feedseite weniger effektiv ist, als auf der Sweepseite. Dies haben auch schon Kusaba et al. und Teraoka et al. für eine andere LSCF-Zusammensetzung (LSCF1991) festgestellt [Kus06], [Ter02].

Dabei dürfen die Prozesse auf der Feed- und der Sweepseite jedoch nicht getrennt voneinander betrachtet werden, da zum Beispiel eine Steigerung der Oberflächenprozesse auf der Feedseite eine Veränderung des gesamten Fehlstellenverlaufs durch die Membran zur Folge hat und somit auch Auswirkungen auf die Oberflächenprozesse auf der Sweepseite hat.

Abschließend zeigt der Vergleich mit aktuellen Ergebnissen anderer Gruppen ähnliche Ergebnisse. So haben Thursfield et al. LSCF60-Hohlfaser-Membranen mit katalytischen Silber-Oberflächen untersucht und dabei Permeationssteigerungen im Vergleich zur unbehandelten Hohlfasermembran gemessen, welche in etwa mit den hier gemessenen Permeationssteigerungen übereinstimmen. Qualitativ wird ebenfalls eine größere Permeationssteigerung bei kleinen Temperaturen gemessen [Thu07]. Gleiches gilt für Untersuchungen von Tan et al. [Tan08].

Wang et al. messen für LSCF60-Hohlfasermembranen mit vergleichbarer Dicke, wie die der hier untersuchten Membranen, nach dem Anätzen der Oberfläche eine Permeation von etwa

1 ml·cm⁻²·min⁻¹ Sauerstoff bei 950 °C. Das entspricht einer weiteren Steigerung von 60% zu dem hier gemessenen Werten bei 950 °C [Wan09].

5.5 Permeationsmessungen BSCF-Membranen

Im Folgenden wurde die Sauerstoffpermeation für BSCF-Bulkmembranen untersucht. Ausgehend von der sehr viel höheren Permeationsrate wurde auf dieses Material der Schwerpunkt der Permeationsuntersuchungen gelegt.

5.5.1 Permeationsmessungen BSCF-Bulkmembranen

Die Permeationen von Sauerstoff wurde an BSCF-Bulkmembranen mit verschiedenen Dicken und unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen untersucht. Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, Aussagen über die Permeation unter möglichen Einsatzbedingungen der Membranen treffen zu können und Faktoren aufzuzeigen, welche die Permeation beeinflussen.

Den Ausgangspunkt der Untersuchungen stellt eine 1 mm dicke BSCF-Bulkmembran dar.

Von grundlegendem Interesse ist zunächst die Abhängigkeit der Permeation vom Sauerstoffpartialdruckverhältnis von Feed- zur Sweepseite ($p_{O_2,F} \cdot p_{O_2,S}^{-1}$) und der Temperatur. In Bild 5.18 ist der Permeationsmassenstrom für verschiedene Temperaturen über dem Logarithmus der Sauerstoffpartialdrücke von Feed- zur Sweepseite aufgetragen.

Der Sauerstoffpartialdruck auf der Feedseite beträgt 0.2 atm, während der Sauerstoffpartialdruck auf der Sweepseite der Membran durch Variation des Sweepgasvolumenstroms im Bereich von 20 ml·min⁻¹ bis zu einem Volumenstrom von 300 ml·min⁻¹ Argon variiert wurde. Hierbei zeigt sich im untersuchten Bereich der Sauerstoffpartialdruckverhältnisse eine nahezu lineare Abhängigkeit der Permeation vom Logarithmus der Sauerstoffpartialdruckverhältnisse.

Die hier gefundenen Ergebnisse stimmen in Bezug auf die Sauerstoffpermeation sehr gut mit Ergebnissen von Leo et al. überein, welche die Sauerstoffpermeation an Hohlfaser-BSCF-Membranen unter vergleichbaren Bedingungen gemessen haben [Leo09].

Weiter ist für die Charakterisierung der BSCF-Membranen von großem Interesse, ob die Sauerstoffpermeation für ein konstantes Partialdruckverhältnis bzw. der Gesamtdruck von Feed- zur Sweepseite konstant ist oder ob sich das Partialdruckniveau auf die Permeation auswirkt. Im Bild 5.19 ist deshalb die Sauerstoffpermeation für verschiedene Sauerstoff-

Ergebnisse und Diskussion

partialdrücke auf der Feedseite bei einer Temperatur von 800 °C über dem Verhältnis des Sauerstoffpartialdrucks von Feed- zur Sweepseite aufgetragen.

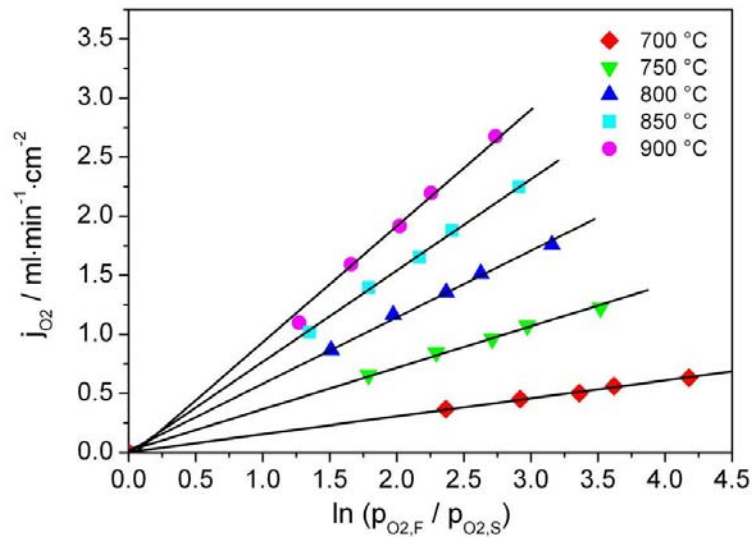


Bild 5.18: Sauerstoffpermeation durch eine 1 mm dicke BSCF-Membran bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen über das Sauerstoffpartialdruckverhältnis von Feed- zur Sweepseite

Hierbei zeigt sich, dass bei gleichem Sauerstoffpartialdruckverhältnis, sprich bei gleicher Triebkraft, die Permeation mit steigendem Sauerstoffpartialdruck auf der Feedseite (steigendes Sauerstoffpartialdruckniveau) ansteigt. Dieselbe Untersuchung bei einer Temperatur von 950 °C zeigt, dass der Anstieg durch die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf der Feedseite bei den unteren Sauerstoffpartialdruckverhältnissen zu einem geringeren Anstieg der Permeation führt und bei der Partialdruckerhöhung von 0.5 atm auf 0.9 atm nahezu zum Erliegen kommt (siehe Bild 5.20). Weiter ist in Bild 5.19 zu erkennen, dass bei höheren Sauerstoffpartialdruckverhältnissen die Permeation durch die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf der Feedseite bei gleichem Sauerstoffpartialdruckverhältnis gesteigert werden kann.

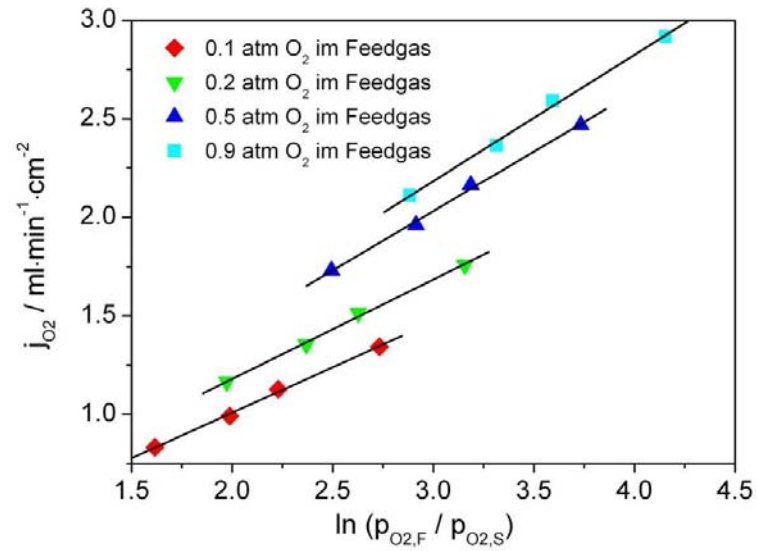


Bild 5.19: Sauerstoffpermeation durch eine 1 mm dicke BSCF-Membran unter verschiedenen Sauerstoffpartialdruckverhältnissen von Feed- zur Sweepseite bei einer Temperatur von 800 °C

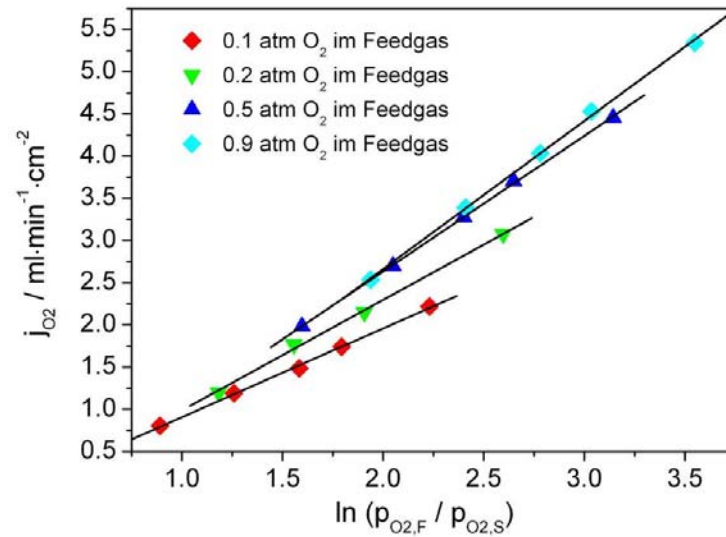


Bild 5.20: Sauerstoffpermeation durch eine 1 mm dicke BSCF-Membran unter verschiedenen Sauerstoffpartialdruckverhältnissen von Feed- zur Sweepseite bei einer Temperatur von 950 °C

Ergebnisse und Diskussion

Da es sich bei dem Transport der Sauerstoffionen im Material um eine Fehlstellendiffusion handelt, ist nicht anzunehmen, dass die Bulkdiffusion durch das erhöhte Sauerstoffpartialdruckniveau beschleunigt wird. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruckniveau stehen weniger Fehlstellen für den Transport der Sauerstoffionen zur Verfügung. Das sollte eher einen Permeationsabfall bewirken, als eine Permeationssteigerung.

Somit könnte der Grund für den Permeationsanstieg im Oberflächenaustausch zu finden sein. Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken ist der Oberflächenaustausch langsamer, als bei hohen Sauerstoffpartialdrücken. Demnach ist der Oberflächenaustausch auf der Sweepseite auf Grund des generell geringeren Sauerstoffpartialdrucks der limitierende Faktor.

Werden die unterschiedlichen Partialdruckverhältnisse in Bild 5.20 betrachtet, ist festzustellen, dass bei einem geringen Sauerstoffpartialdruckverhältnis die Abweichungen unter den verschiedenen Feedsauerstoffpartialdrücken klein sind. Bei größeren Sauerstoffpartialdruckverhältnissen driften diese jedoch immer weiter auseinander. Kleine Sauerstoffpartialdruckverhältnisse bedeuten, dass ein vergleichsweise hoher Sauerstoffpartialdruck auf der Sweepseite der Membran herrscht. Somit wird der limitierende Einfluss des Oberflächenprozesses, auf Grund der besseren Kinetik bei hohen Sauerstoffpartialdrücken, abgeschwächt. Dies spricht dafür, dass gerade bei größer werdenden Sauerstoffpartialdruckverhältnissen ein Übergang von diffusionslimitierenden Prozessen zu oberflächenlimitierenden Prozessen stattfindet. Eben dieser Übergang wird mit steigendem Sauerstoffpartialdruck auf der Feedseite immer weiter zu höheren Sauerstoffpartialdruckverhältnissen verschoben, weil die steigenden Sauerstoffpartialdrücke auf der Feedseite für eine höhere Permeation sorgen. Somit steigt der Sauerstoffpartialdruck auf der Sweepseite an und die Oberflächenprozesse werden weniger limitierend.

Unterstützung findet diese These in der Untersuchung von dickeren Membranen. Wenn nämlich die Oberflächeneffekte für eine derartige Veränderung der Sauerstoffpermeation verantwortlich sind, sollten diese Veränderungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks im Feedgas in sehr viel geringerer Form bei dickeren Membranen auftreten. Hier wird die Permeation hauptsächlich von der Diffusion der Sauerstoffionen durch das Bulkmaterial dominiert. Oberflächenprozesse spielen eine untergeordnete Rolle.

Das Bild 5.21 zeigt die Abhängigkeit der Permeation vom Sauerstoffpartialdruckverhältnis für eine 2.5 mm BSCF-Membran bei einer Temperatur von 800 °C. Im direkten Vergleich mit Bild 5.19 ist zu erkennen, dass die Verschiebung durch die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf der Feedseite hier sehr viel geringer ausfällt. Die Messpunkte für die ver-

schiedenen Sauerstoffpartialdrücke auf der Feedseite können fast durch eine Gerade verbunden werden.

Dies ist ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der zuvor gemachten Annahmen. Die Sauerstoffpermeation durch dünnere BSCF-Membranen kann durch die Erhöhung des Feedsauerstoffpartialdrucks überproportional erhöht werden. Der Grund hierfür könnte in der verbesserten Oberflächenkinetik bei hohen Sauerstoffpartialdrücken liegen. Neben der Oberflächenkinetik auf der Feedseite wird auch die Kinetik auf der Sweepseite durch die erhöhte Sauerstoffpermeation und den damit erhöhten Sauerstoffpartialdruck verbessert.

Die weiteren Untersuchungen konzentrieren sich somit zunächst auf die Abhängigkeit der Permeation von der Membrandicke.

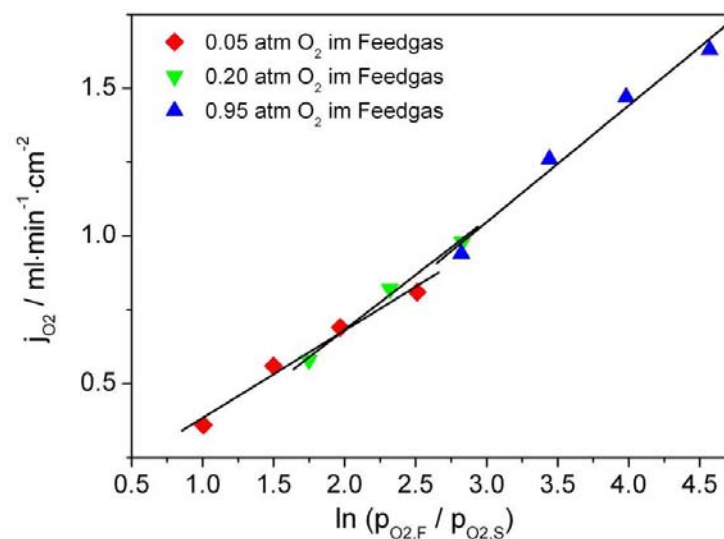


Bild 5.21: Sauerstoffpermeation durch eine 2.5 mm dicke BSCF-Membran unter verschiedenen Sauerstoffpartialdruckverhältnissen von Feed- zur Sweepseite bei einer Temperatur von 800 °C

Das Bild 5.22 zeigt die Permeation durch eine BSCF-Membran in Abhängigkeit von der reziproken Membrandicke für verschiedene Temperaturen bei einem normierten Sauerstoffpartialdruckverhältnis von Feed- zur Sweepseite. Hierbei ist für eine Temperatur von 950 °C zu erkennen, dass die Permeation deutlich mit der Reduzierung der Membrandicke ansteigt. Der Sauerstofffluss steigt um etwa das Dreifache bei der Reduzierung der Membrandicke von 2.5 mm auf 0.3 mm.

Ergebnisse und Diskussion

Weiter ist allerdings auch zu erkennen, dass die Permeation nicht linear mit der reziproken Membrandicke ansteigt. Dies müsste nach Gleichung (3-25) der Fall sein, wenn es sich hierbei um eine reine Abhängigkeit von der Bulkdiffusion handeln würde. Selbst ein Vergleich der dickeren Membranen (z. B. $d=2.5$ mm mit $d=1$ mm bei 950 °C) zeigt, dass die Sauerstoffpermeation hier nicht nur von der Bulkdiffusion abhängt. Wenn dies der Fall wäre, müsste die Permeation bei der Reduzierung der Membrandicke um den Faktor 2.5 auch um den Faktor 2.5 zunehmen (siehe Gleichung (3-25)). Der Anstieg der Permeation liegt in dem hier betrachteten Beispiel allerdings nur bei 35 %.

Mit sinkender Temperatur wird die Steigerung der Permeation durch die Reduzierung der Membrandicke immer kleiner bis bei einer Temperatur von 700 °C kaum noch ein Anstieg festzustellen ist.

Bei einer Temperatur von 700 °C hat die Membrandicke im hier variierten Bereich somit nahezu keinen Einfluss auf die Permeationsrate. Das zeigt, dass hier die Abhängigkeit der Permeation von den Oberflächenprozessen noch größer sein muss. Bei einer Reduzierung der Membrandicke um den Faktor 8 erhöht sich die Permeation durch die Membran gerade einmal um 11%.

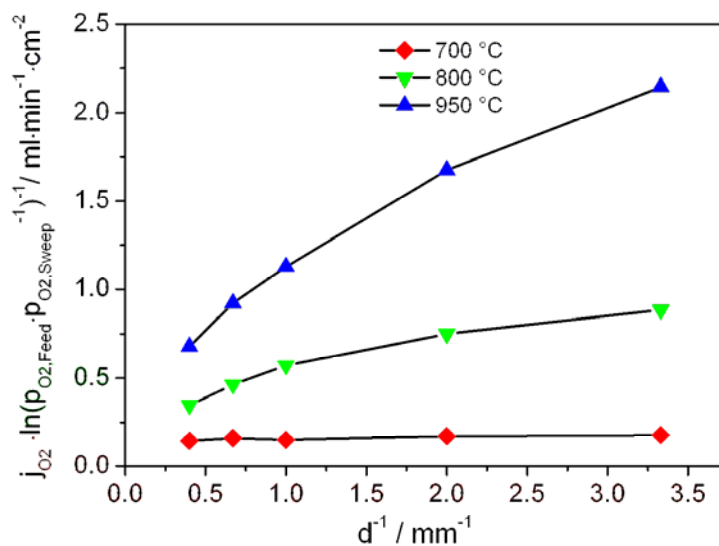


Bild 5.22: Sauerstoffpermeation bei einer Temperatur von 700 , 800 bzw. 950 °C und einem konstanten Partialdruckverhältnis von Feed- zur Sweepseite aufgetragen über die reziproke Membrandicke

In vielen Veröffentlichungen werden charakteristische Membrandicken für Materialien angegeben, unterhalb derer die Permeation nur noch in geringem Ausmaß durch die Reduzierung der Membrandicke gesteigert werden kann. Der oben gezeigte Vergleich zeigt allerdings, dass es nicht möglich ist, eine charakteristische Dicke für ein Material anzugeben, sondern dass die charakteristische Dicke immer von der Temperatur und auch dem Sauerstoffpartialdruck von Feed- zur Sweepseite abhängt. Bereits [Lan99] beschreibt eine Veränderung der charakteristischen Membrandicke für LSCF-Membranen in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck.

5.5.2 Permeationsmessung BSCF-Membranen mit poröser BSCF-Oberflächenschicht

Ergänzend zu den vorangegangenden Betrachtungen der Oberflächeneffekte bei der Permeation wurden Membranen mit einer Dicke von 0.5 mm und 1 mm mit verschiedenen Oberflächenschichten verglichen. Die aufgetragenen Oberflächen sollen die Limitierung der Permeation durch Oberflächenprozesse reduzieren und so die Permeation steigern.

Die eingesetzten Membranen waren standardmäßig poliert. Zusätzlich wurden zwei der Membranen mit Hilfe des Siebdruckverfahrens mit einer porösen BSCF-Schicht bedruckt [Xin08]. Hierdurch erhöht sich die relative Oberfläche etwa um eine Größenordnung im Vergleich zur polierten Membran. Das Ziel ist über die vergrößerte relative Oberfläche den Oberflächenaustausch zu beschleunigen. Auf Grund der porösen Oberfläche kann die Membrantemperatur nicht auf über 800 °C erhöht werden, da dies dazu führen würde, dass die poröse Oberfläche zusammensintert und sich die relative Oberfläche so stark verkleinern würde. Das Bild 5.23 zeigt die Sauerstoffpermeation der Membranen aufgetragen über die Temperatur. Hierbei ist zu erkennen, dass die Permeation durch die poröse Oberfläche in der Tat gesteigert werden kann.

Ergebnisse und Diskussion

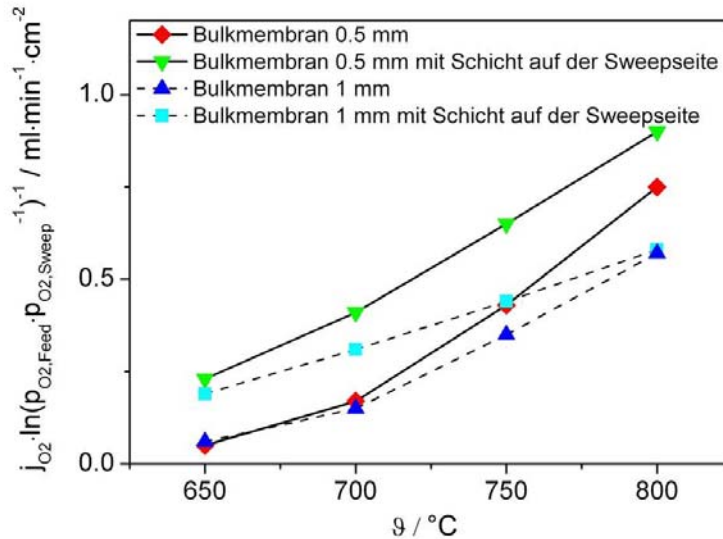


Bild 5.23: Vergleich der Sauerstoffpermeation durch eine BSCF-Bulkmembran und eine BSCF-Bulkmembran mit poröser BSCF-Oberfläche auf der Sweepseite, aufgetragen über die Temperatur bei konstantem Sweepgasfluss von $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Argon und einem Sauerstoffpartialdruck von 0.2 atm auf der Feedseite

Im unteren Temperaturbereich ($< 700 \text{ °C}$) lässt sich die Permeation bei einer 0.5 mm BSCF-Membran bis zu einem Faktor von 4.6 durch eine poröse Oberflächenschicht steigern (siehe Bild 5.24 und Tabelle 5.2). Dabei ist ein Abfall der permeationssteigernden Wirkung mit dem Anstieg der Temperatur zu beobachten. Erwartungsgemäß ist die Steigerung der Permeation der 1 mm dicken Membran zur 1 mm Membran mit poröser Oberfläche kleiner als die Steigerung der Permeation bei der 0.5 mm dicken Membran durch die poröse Oberfläche. Der Grund hierfür ist in dem kleineren Anteil des Oberflächenaustauschprozesses an der Gesamtpermeation bei der 1 mm Membran zu suchen.

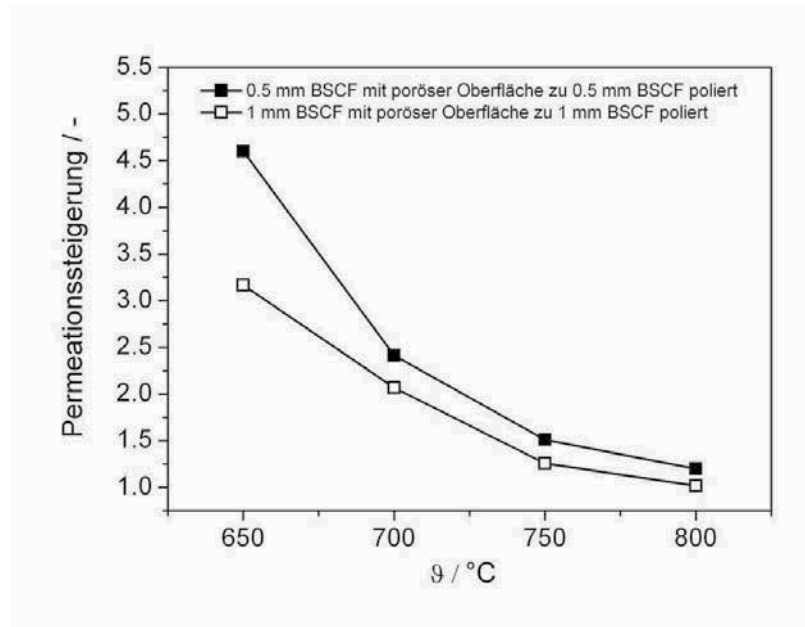


Bild 5.24: Faktor um den die Sauerstoffpermeation durch poröse Oberflächen auf der Sweepseite einer 0.5 mm bzw. 1mm BSCF-Membran im Vergleich zu einer polierten 0.5 mm bzw. 1mm BSCF-Membran gesteigert werden kann

Auch der Vergleich der Permeationssteigerung der beiden Bulkmembranen und der beiden Membranen mit porösen Oberflächen untereinander zeigt, dass die Steigerung der Permeation beim Reduzieren der Membrandicke größer ist, wenn eine poröse Schicht den Oberflächenaustausch beschleunigt. Somit ist der Anteil der Bulkdiffusion am Gesamtprozess der Permeation bei Membranen mit poröser Oberflächenschicht größer, weil der Oberflächenprozess beschleunigt wird. Die Reduzierung der Membrandicke zeigt hier größere Wirkung. Daher lässt sich sagen, dass bei Membranen mit Oberflächenschicht bei einer Reduzierung der Membrandicke von 1 mm auf 0.5 mm eine Erhöhung der Permeation von 55% bei einer Temperatur von 800 °C erreicht werden kann. Das liegt 20 % über der Steigerung bei Membranen ohne Oberflächenschicht bei einer entsprechenden Reduzierung der Membrandicke um den Faktor zwei. Allerdings zeigt das auch, dass der Oberflächenprozess immer noch einen großen Einfluss auf die Permeation hat, da eine Steigerung von 100 %, wie sie theoretisch möglich sein müsste, nicht zu erreichen ist.

Bei geringeren Temperaturen ist der weiterhin große Einfluss des Oberflächenaustauschprozesses noch deutlicher zu beobachten. Bei 650 °C liegt die Steigerung der Permeation

Ergebnisse und Diskussion

durch die Reduzierung der Membrandicke um den Faktor zwei trotz Oberflächenschicht gerade einmal bei 21 %.

Tabelle 5.2: Steigerung der Permeation durch poröse Oberflächenschichten auf der Sweepseite von BSCF-Membranen

Temperatur / °C	650	700	750	800
Steigerungsfaktor der Permeation einer 0.5 mm Bulkmembran mit Oberflächenschicht zu einer 0.5 mm Bulkmembran	4.6	2.4	1.5	1.2
Steigerungsfaktor der Permeation einer 1 mm Bulkmembran mit Oberflächenschicht zu einer 1 mm Bulkmembran	3.8	2.1	1.25	1.02
Steigerungsfaktor der Permeation einer 0.5 mm Bulkmembran zu einer 1 mm Bulkmembran	1	1.13	1.23	1.32
Steigerungsfaktor der Permeation einer 0.5 mm Bulkmembran mit Oberflächenschicht zu einer 1 mm Bulkmembran mit Oberflächenschicht	1.21	1.32	1.48	1.55

Weiter ist auffällig, dass der Anstieg der Permeation beim Vergleich der Permeationssteigerung der beiden Bulkmembranen mit dem Vergleich der Permeationssteigerung der Bulkmembranen mit poröser Oberfläche in etwa immer 20 % Differenz beträgt (siehe Tabelle 5.2, Zeile 4 & 5). Das lässt darauf schließen, dass durch die poröse Oberfläche der Oberflächenprozess um einen gewissen Faktor verbessert wurde, die temperaturabhängige Charakteristik des Oberflächenaustauschs aber konstant geblieben ist.

Zusammenfassend lässt sich für den ersten Teil dieses Abschnittes sagen, dass die poröse Oberflächenschicht die Permeation stark im unteren Temperaturbereich verbessert. Hier ist der Anteil des Oberflächenprozesses am Gesamtprozess der Permeation besonders groß. Die Permeationssteigerung ist für dünne Membranen größer, da hier die Permeation stärker von

Oberflächenprozessen limitiert wird (geringerer Anteil der Bulkdifffusion durch dünnere Membrandicke).

Im Folgenden ist von Interesse, ob eine zusätzliche poröse Oberflächenschicht auf der Feedseite der Membran zu weiteren Permeationssteigerungen führt. Die Ergebnisse von Permeationsmessungen mit eben dieser Membran mit porösen BSCF-Oberflächenschichten finden sich in Bild 5.25.

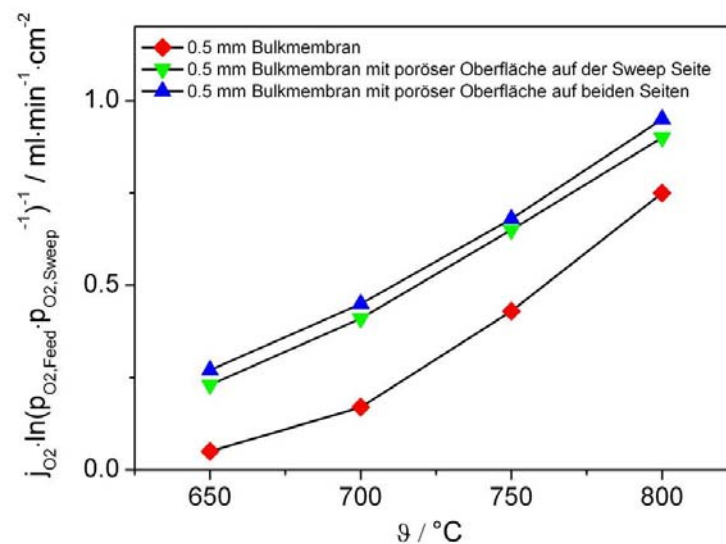


Bild 5.25: Vergleich der Sauerstoffpermeation durch eine BSCF-Bulkmembran, eine BSCF-Bulkmembran mit poröser BSCF-Oberfläche auf der Sweepseite und eine BSCF-Bulkmembran mit poröser BSCF-Oberfläche auf beiden Seiten aufgetragen über die Temperatur bei konstantem Sweepgasfluss von $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Argon und einem Sauerstoffpartialdruck von 0.2 atm auf der Feedseite

Hierbei ist zu erkennen, dass die zusätzliche Schicht zu einem geringen weiteren Permeationsanstieg führt. Im Vergleich zur Permeationssteigerung von der reinen Bulkmembran zur Membran mit poröser Schicht auf der Sweepseite ist die nun erreichte Permeationssteigerung aber unerheblich.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass weiterer Bedarf an der Untersuchung von Oberflächenschichten besteht. Außerdem scheint es ein Potential zu geben, die Permeation durch die Reduzierung der Oberflächeneffekte weiter zu steigern. Darauf weisen z. B. die Betrachtungen der Permeationssteigerung durch die Reduzierung der

Ergebnisse und Diskussion

Membrandicke hin (Reduzierung der Membrandicke um den Faktor zwei führt nur zu einem Permeationsanstieg von 55%). Im nächsten Abschnitt werden daher katalytisch aktive Oberflächenschichten untersucht. Hierdurch soll analysiert werden, ob durch die Unterstützung möglicher anderer Oberflächenreaktionsmechanismen (vergleiche Abschnitt 3.3.1), eine höhere Permeationssteigerung erreicht werden kann.

5.5.3 Permeationsmessungen BSCF-Membranen mit aktiver Oberflächenschicht

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt 5.5.2 beschrieben wurde, scheint die absolut mögliche Permeationssteigerung gerade bei unteren Temperaturen durch die poröse Oberflächenschicht noch nicht erreicht zu sein. Aus diesem Grund wird die Möglichkeit untersucht, die Oberflächenlimitierung mittels eines Pd-Katalysators auf der Membranoberfläche herabzusetzen.

Das Bild 5.26 zeigt die Permeationsergebnisse im Vergleich zur polierten Membran und im Vergleich zur Membran mit poröser Oberfläche. Im unteren Temperaturbereich erreicht die Membran mit Pd-Oberfläche nicht die guten Permeationsergebnisse der Membran mit poröser Oberfläche. Allerdings steigert auch die Membran mit Pd-Oberfläche die Permeation im Vergleich zur polierten Membran deutlich.

Augenscheinlich lässt die Permeationssteigerung bei porösen Membranen mit steigender Temperatur noch weiter nach. Gerade beim Einsatz der Membranen bei hohen Temperaturen ($>800\text{ °C}$) scheint somit die Oberflächenaktivierung durch Pd-Katalysatoren einer Aktivierung durch poröse Oberflächen vorzuziehen zu sein. Diese Permeationssteigerung durch die Oberflächenaktivierung liegt bei 800 °C verglichen mit der Permeationssteigerung bei porösen Oberfläche um den Faktor 2 höher. Das führt dazu, dass die Oberflächenaktivierung bei hohen Temperaturen (950 °C) die Permeation um etwa 35% steigert.

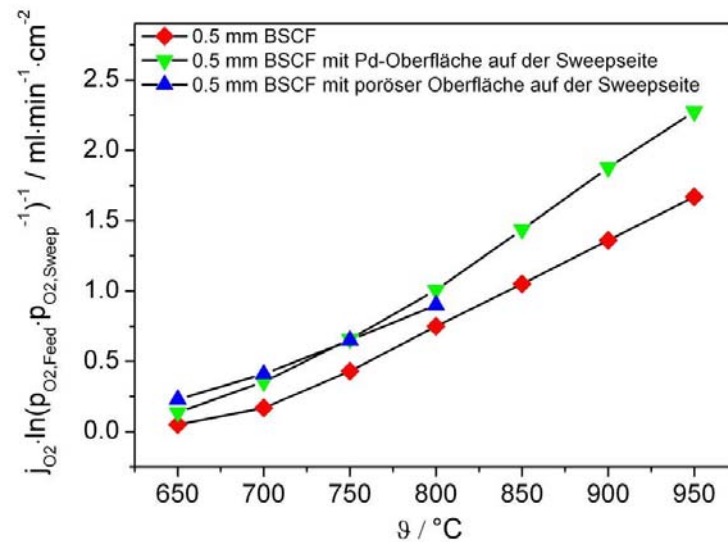


Bild 5.26: Vergleich der Sauerstoffpermeation durch eine BSCF-Bulkmembran, eine BSCF-Bulkmembran mit poröser BSCF-Oberfläche auf der Sweepseite und eine BSCF-Bulkmembran mit aktiver Pd-Oberfläche aufgetragen über die Temperatur bei konstantem Sweepgasfluss von $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Argon und einem Sauerstoffpartialdruck von 0.2 atm auf der Feedseite

Weiter wurde der Einfluss der aktiven Pd-Oberfläche auf der Sweep- und der Feedseite untersucht. Wie in Bild 5.27 zu sehen ist, kann der Einfluss nahezu vernachlässigt werden. Die Permeation erhöht sich durch das Aufbringen der aktiven Pd-Oberfläche auf der Sweepseite nahezu gleich stark, wie sich die Permeation durch das Aufbringen der aktiven Pd-Oberfläche auf der Feedseite erhöht.

Ergebnisse und Diskussion

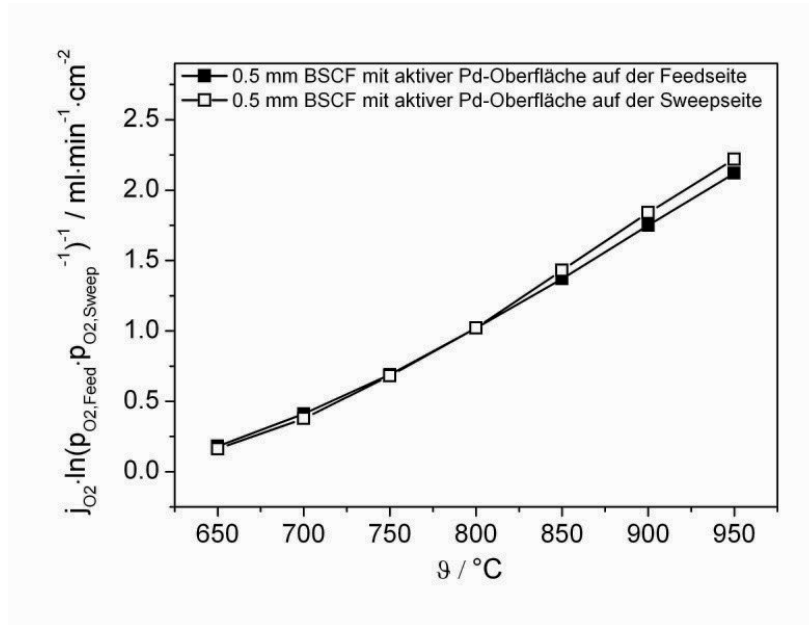


Bild 5.27: Vergleich der Sauerstoffpermeation durch eine BSCF-Bulkmembran mit aktiver Pd-Oberfläche auf der Sweepseite und mit aktiver Pd-Oberfläche auf der Feedseite

Das Bild 5.28 zeigt zwei REM-Bilder mit unterschiedlicher Auflösung der Oberfläche einer mit Pd-beschichteten Membran.

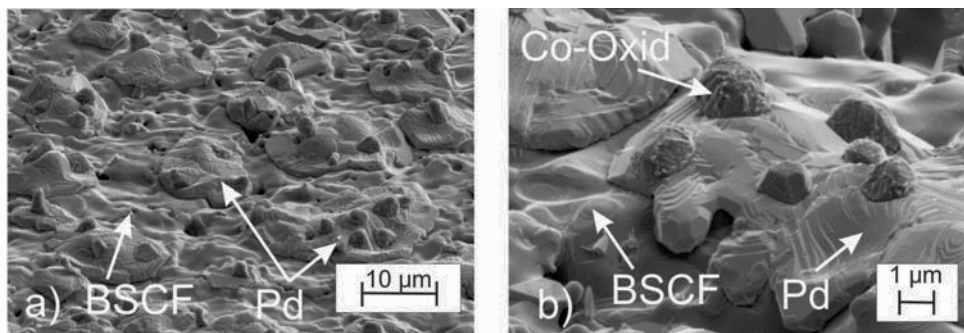


Bild 5.28: REM-Bild der Sweepseite einer BSCF-Membran mit Pd-Oberfläche mit verschiedenen Auflösungen

Dabei ist deutlich zu erkennen, wie das Pd auf der Oberfläche einzelne Inseln bildet und so Oberflächenprozesse an der Dreiphasengrenze möglich sind. Gleichzeitig ist auf den REM-Bildern zu erkennen, dass auf der Pd-Oberfläche Co-Oxide aufwachsen. Ein Grund für dieses Verhalten könnte sein, dass Pd in das Perowskitgitter eingebaut wird und dafür Co aus dem

Gitter ausgebaut wird, welches dann auf dem Pd zu Co-Oxid heranwächst. Für die weiteren Untersuchungen ist dies jedoch nicht von Interesse, da die Aktivierung der Oberflächenprozesse nur der Identifizierung von möglichen Limitierungen der Permeation im Labor dient. Grundsätzlich sind Membranen mit katalytisch beschichteten Oberflächen für spätere Prozesse nicht angedacht.

Um sicherzustellen, dass dieses Verhalten dennoch nicht zu einer Limitierung der Permeation führt, wurde eine Membran mit poröser Oberfläche zusätzlich mit Pt beschichtet. Hierbei erfolgt neben einer Vergrößerung der relativen Oberfläche auch eine Aktivierung der Oberfläche. REM-Untersuchungen haben gezeigt, dass das Pt sehr gut verteilt auf der Membranfläche zu finden ist (siehe Bild 5.29).

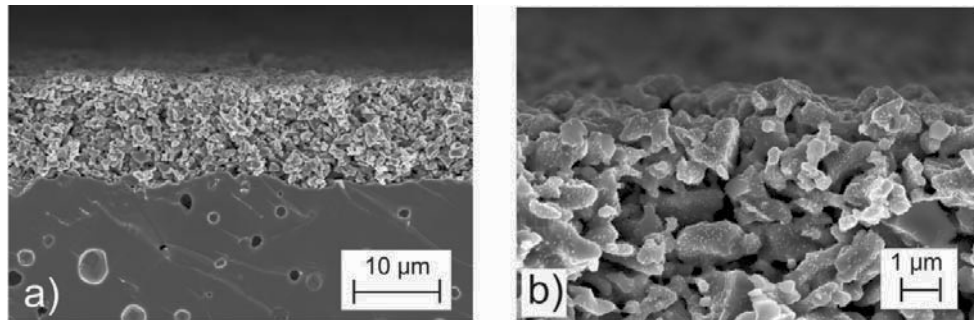


Bild 5.29: REM-Bild der Sweepseite einer BSCF-Membran mit poröser Oberfläche und Pt-Beschichtung mit verschiedenen Auflösungen

Dadurch entsteht eine sehr große Anzahl von Drei-Phasengrenzen, welche die Oberflächenreaktion begünstigen. Dennoch zeigen Permeationsmessungen im Vergleich zu vorher beschriebenen Steigerung durch einfache poröse Schichten auf der Sweepseite der Membran keine weitere Steigerung der Permeation (siehe Bild 5.30).

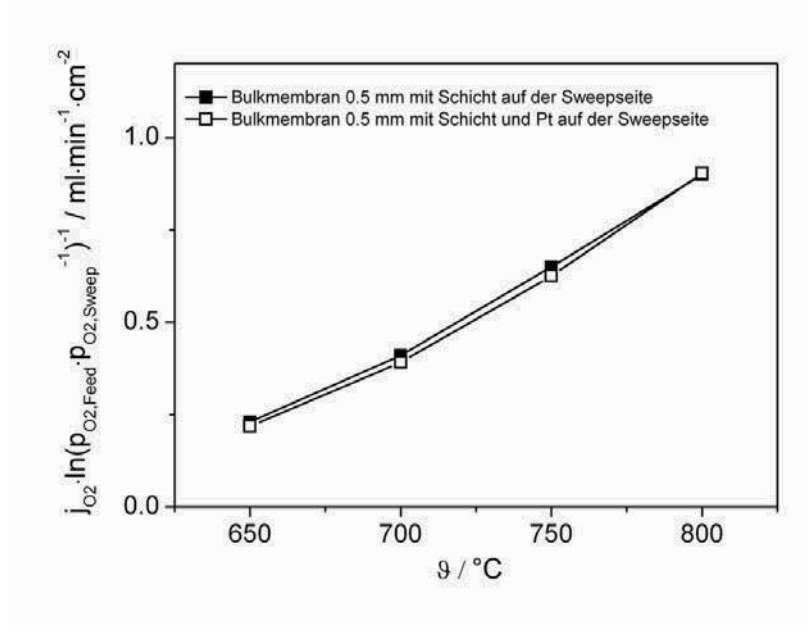


Bild 5.30: Vergleich der Sauerstoffpermeation durch eine BSCF-Bulkmembran mit poröser Oberfläche auf der Sweepseite und einer BSCF-Bulkmembran mit poröser + aktiver Pt-Oberfläche auf der Sweepseite

5.5.4 Vergleich der Permeationssteigerung durch verschiedene Oberflächenschichten

Der Vergleich der verschiedenen Oberflächenschichten (aktive Oberfläche durch Pd-Katalysator und poröse Oberfläche) zeigt, dass die permeationssteigernde Wirkung je nach Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen zu verschieden starker Permeationssteigerung führt (siehe Bild 5.31). Während bei den unteren Temperaturen von etwa 650 °C die poröse Schicht die Permeation um etwa das Vierfache steigert, führt die Pd-Oberfläche nur zu einer Steigerung von etwa dem 2.5-fachen der Permeation im Vergleich zu einer polierten 0.5 mm BSCF-Membran. Dagegen lässt die permeationssteigernde Wirkung der Oberflächenschicht mit steigender Temperatur auch schneller wieder nach, bis bei 750 °C beide Schichten eine etwa gleiche Wirkung von etwa 50% Steigerung gegenüber der polierten Membran besitzen. Ab einer Temperatur von 800 °C ist eine mit der Temperatur konstante Permeationssteigerung der aktivierten Oberflächenschicht von etwa 30% zu erkennen. Permeationsmessungen der porösen Schicht waren auf Grund der herabgesetzten Sintertemperatur der porösen Oberfläche nur bis zu einer Temperatur von 800 °C möglich.

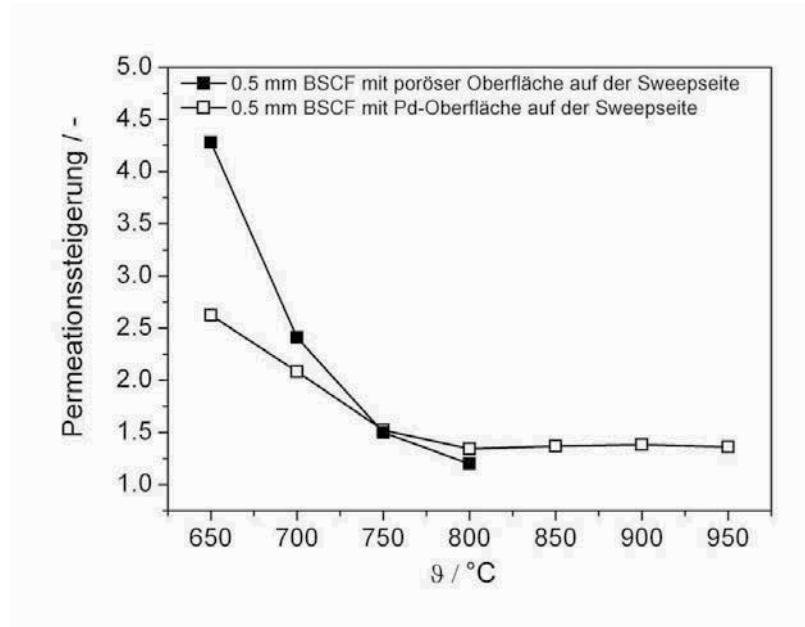


Bild 5.31: Faktor um den die Sauerstoffpermeation durch verschiedene Oberflächen auf der Sweepseite einer 0.5 mm BSCF-Membran im Vergleich zu einer polierten 0.5 mm BSCF-Membran gesteigert werden kann

5.5.5 Permeationsmessungen BSCF-Membranen mit CO₂-haltiger Atmosphäre

BSCF bildet beim Kontakt mit CO₂-haltigen Gasen Karbonate an der Membranoberfläche, welche die Permeation stark beeinflussen können.

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bildung dieser Karbonatschicht teilweise reversibel ist [Ell09], [Arn07]. Auch Permeationsuntersuchungen für eine Temperatur von 800 °C zeigen, dass zumindest die Beeinträchtigung der Permeation durch die Karbonate reversibel ist (siehe Bild 5.32). Beachtlich ist hierbei die schnelle Reaktion des CO₂ mit der Membran, welche die Permeation innerhalb von zwei Minuten zum Erliegen bringt. Allerdings regeneriert sich die Membran nach dem Spülen mit reinem Argon ähnlich schnell. Die Permeation bricht dabei durch den Kontakt mit CO₂ auf der Sweepgasseite auf etwa 10% des Ausgangswertes ein.

Von Interesse ist in dem Zusammenhang der CO₂-Problematik, ob bereits die geringen Mengen CO₂ (380 ppm), die in der Umgebungsluft enthalten sind, einen Einfluss auf die Permeation haben. Im folgenden Abschnitt werden dazu Untersuchungen mit synthetischer Luft und Umgebungsluft betrachtet.

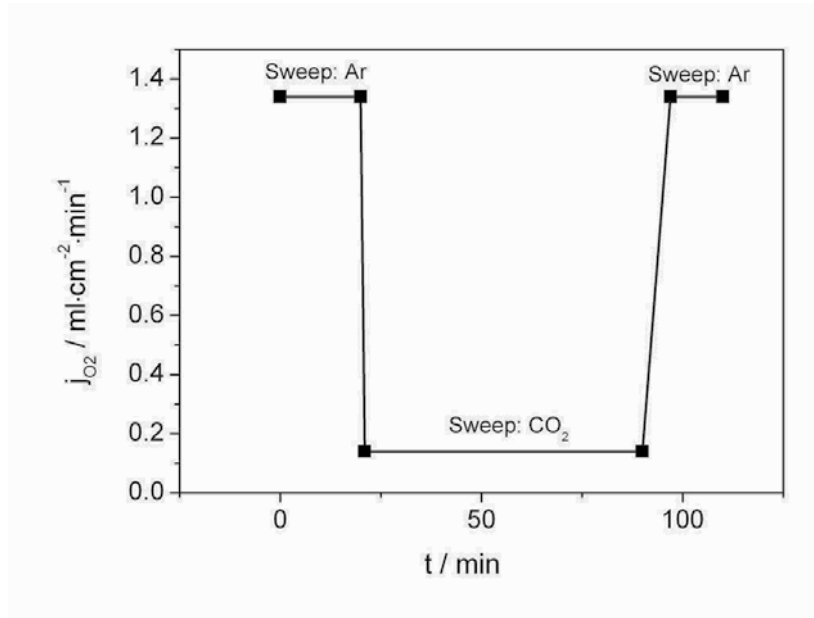


Bild 5.32: Zeitlicher Verlauf der Permeation durch eine BSCF-Membran bei dem Kontakt der Membran mit 20 Vol% CO_2 im Sweepgas nach einer Zeit von 20 min, bzw. nach dem Spülen mit reinem Argon nach der 95. min

5.5.6 Permeationsmessungen BSCF-Membranen mit Umgebungsluft

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Permeationsmessungen werden im Allgemeinen mit synthetischer Luft durchgeführt. Im Gegensatz zu Pressluft oder Umgebungsluft enthält diese kein CO_2 . Das hat den Vorteil, dass bei den Permeationsmessungen der BSCF-Membranen keine Permeationsabfälle auf Grund von Karbonatbildung zu erwarten sind. Bei der Untersuchung der Oberflächeneffekte ist dies von entscheidender Bedeutung, um definierte Oberflächenstrukturen als Ausgangszustand vorliegen zu haben. Des Weiteren können so sehr genau definierte und konstante Bedingungen erreicht werden.

Im Rahmen der Vergleichbarkeit wurde der Einfluss von Pressluft auf die Permeationsmessungen dennoch ergänzend untersucht. Dabei zeigen sich vor allem im unteren Temperaturbereich ($<750^\circ\text{C}$) Abweichungen zu den Messergebnissen mit synthetischer Luft. Eine Erklärung hierfür könnte auch hierbei der größere Einfluss der Oberflächenprozesse an der Gesamtpermeation in dem betrachteten Temperaturbereich sein. Karbonatbildungen würden dann hier zum Erliegen der Oberflächenprozesse führen, welche von großer Bedeutung für die Permeation sind. Allerdings konnten bei der Nachuntersuchung der

Membran mittels REM und EDX keinerlei Karbonate an der Membranoberfläche detektiert werden. Shao et al. haben ähnliche Ergebnisse wie hier dargestellt gefunden. Auch hier wird vermutet, dass eine Degradation der Oberfläche auf Grund von CO_2 und Wasserdampf aus der Umgebungsluft der Grund für den Permeationsabfall ist [Sha00].

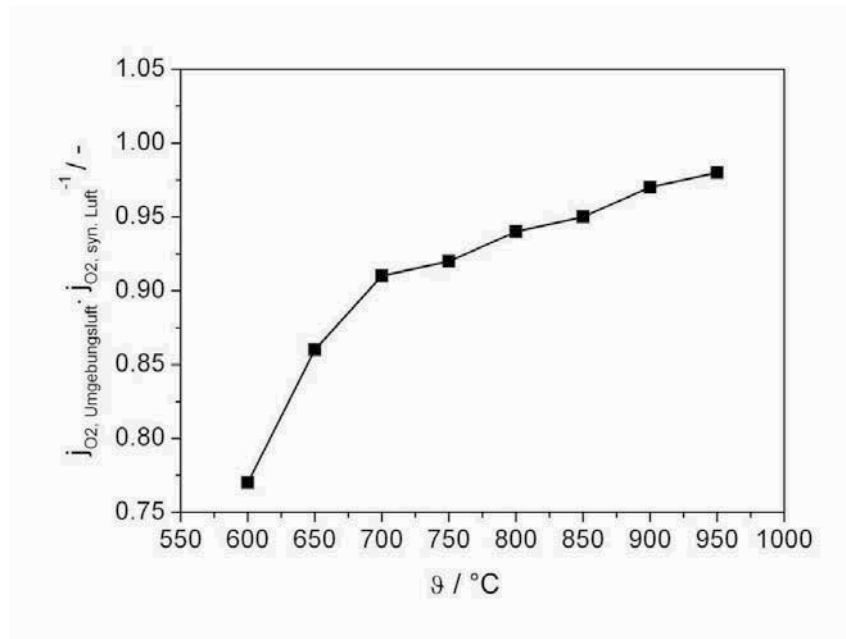


Bild 5.33: Abweichung zwischen Permeationsmessung mit syn. Luft und Umgebungsluft einer 0.5 mm dicken BSCF-Membran mit poröser Schicht auf beiden Seiten bei sonst konstanten Bedingungen

5.5.7 Zusammenfassung BSCF-Permeationsmessungen

Die Permeationsmessungen zeigen außerordentlich gute Permeationseigenschaften für das Membranmaterial BSCF, welche in etwa eine Größenordnung über den Permeationswerten von LSCF liegen. Allerdings ergeben sich auch aus thermodynamischer Sicht neue mögliche Einschränkungen in Bezug auf den Einsatz des Membranmaterials als Werkstoff in der Kraftwerkstechnik. Das hängt zum Beispiel mit der Degradation der BSCF-Membranen in CO_2 -haltiger Atmosphäre zusammen.

Generell kann die Permeation durch die Reduzierung der Membrandicke gesteigert werden. Gemeinhin führt die Reduzierung der Membrandicke bei hohen Temperaturen zu einer größeren Steigerung der Permeation als bei tieferen Temperaturen (siehe Bild 5.22). Der

Ergebnisse und Diskussion

Grund hierfür ist im größeren Anteil der Oberflächenprozesse an der gesamten Permeation bei tiefen Temperaturen zu suchen.

Weiter ist die Permeation über einen großen Bereich proportional zum Logarithmus der Sauerstoffpartialdruckverhältnisse. Eine Erhöhung des Feedsauerstoffpartialdruck kann aber vor allem bei dünnen Membranen zu einer überproportionalen Steigerung der Permeation führen. Die Ursache hierfür könnte in der verbesserten Oberflächenkinetik bei höheren Sauerstoffpartialdrücken liegen (siehe Bild 5.19).

Nachdem die Oberflächenkinetik als ein limitierender Faktor für die Sauerstoffpermeation identifiziert wurde, sind Membranen mit porösen Oberflächen untersucht worden. Die porösen Oberflächen haben das Ziel, durch die vergrößerte relative Oberfläche mehr Fläche für die Oberflächenreaktionen zur Verfügung zu stellen und so eine Limitierung der Prozesse abzuschwächen.

Hierbei zeigt sich, dass die Permeation vor allem bei dünnen Membranen ($d=0.5\text{ mm}$) maßgeblich durch eine Verbesserung der Oberflächenstruktur erhöht werden kann. Gerade bei tiefen Temperaturen ist die Permeationssteigerung beachtlich. So führt die poröse Oberfläche auf der Sweepseite der Membran bei einer Temperatur von 650 °C zu einer Steigerung der Permeation um den Faktor 4.6 im Vergleich zu einer polierten Membran gleicher Dicke. Bei hohen Temperaturen nimmt die Steigerung allerdings ab und beträgt bei 800 °C nur noch 20 %.

Da die Permeationssteigerung bei 650 °C durch die poröse Oberfläche bei der 1 mm dicken Membran und der 0.5 mm dicken Membran nahezu zu gleichen absoluten Permeationsraten führt, ist anzunehmen, dass die Oberflächenprozesse die Permeation erheblich beeinflussen. Die Membrandicke hat praktisch keinen Einfluss auf die Permeation und somit ist die Bulkdiffusion hier nicht der limitierende Schritt. Das führt zu der Schlussfolgerung, dass eine weitere Erhöhung der Permeation durch die Reduzierung der Limitierung der Oberflächenreaktion möglich sein sollte.

Versuche mit aktiven Oberflächen, beispielsweise durch das Aufbringen eines Pd-Katalysators auf der Sweepseite der Membran, führten ebenfalls zu einer Steigerung der Permeation. Allerdings liegt die Steigerung speziell bei tiefen Temperaturen unter der Steigerung der Permeation durch poröse Oberflächen.

Geringfügige weitere Steigerungen der Permeation sind durch das Aufbringen von porösen Schichten auf beiden Membranseiten möglich.

Wie bereits bekannt ist, führt der Kontakt der Membran mit einer CO₂-haltigen Atmosphäre zu einem Permeationsabfall. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Umgebungsluft und synthetischer Luft auf die Permeation untersucht. Hierbei zeigte sich vor allem bei Temperaturen unter 750 °C eine Abweichung der Permeationswerte. Vermutungen, dass diese Abweichungen auf Karbonatbildung durch das in der Umgebungsluft enthaltene CO₂ zurückzuführen sind, konnten in der nachträglichen Untersuchung der Membran mittels REM und EDX nicht bestätigt werden, können aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Es ist keine Veränderung der Membran nach der Messung zu der vorher untersuchten Membran festzustellen.

5.6 Fehlerbetrachtung der Permeationsmessungen

Die Messung der Permeation führt unweigerlich auf Grund des Messprinzips zu Fehlern, die nur schwer zu quantifizieren sind. Generell gilt, dass Undichtigkeiten der Membran kein großes Problem darstellen. Bei dem Membranmaterial BSCF liegt die Sauerstoffpermeation selbst bei geringen Temperaturen (600 °C) noch über eine Größenordnung höher, als der von außen eingebrachte Sauerstoff, welcher das Messergebnis verfälscht. Auf Grund der geringeren Permeation sind beim Membranmaterial LSCF Messungen bis zu einer Temperatur von 750 °C unproblematisch in Bezug auf die Membrandichtigkeit.

Weiter hat die Membrantemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Permeation. Messungen an verschiedenen Stellen der Membran haben gezeigt, dass diese im hier verwendeten Ofen homogen ist.

Eine weitere Fehlerquelle ist die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Sweepgas. Dafür ist das Massenspektrometer jeweils im Bereich des zu erwartenden Sauerstoffflusses mit Hilfe eines Prüfgases der Klasse 1 (± 2 % Herstellertoleranz und ± 2 % Messfehler auf die Zusammensetzung in Vol%) kalibriert worden.

Der Fluss der Flowcontroller wird über die Volumenflussgerät DryCal Defender 500 Series in regelmäßigen Abständen bestimmt.

Die Bestimmung der aktiven Membranoberfläche, sprich die Fläche der Membran, welche nicht durch die Golddichtung von der Permeation ausgeschlossen ist, wird mittels Messschraube und Bildbearbeitungssoftware bestimmt. Eine Fehlerabschätzung ist hier nur schwer möglich.

Um Probleme mit der Anströmung der Membran im Rezipienten auszuschließen und den Stofftransport aus der Gasphase zu erhöhen, wurde der vorhandene Rezipient entsprechend

Ergebnisse und Diskussion

modifiziert (siehe Abschnitt 4.2.3). Der Vergleich mit dem Rezipienten der alten Generation zeigte jedoch keine veränderten Messwerte. Somit kann davon ausgegangen werden, dass nur geringe Messfehler unter den hier gewählten Bedingungen auf Grund der Anströmung der Gase (bzw. durch die Ausbildung von Totvolumina) auftreten. Detaillierte Betrachtungen der tatsächlichen Strömung sind nur mit Hilfe von Strömungssimulationen möglich [Eng09].

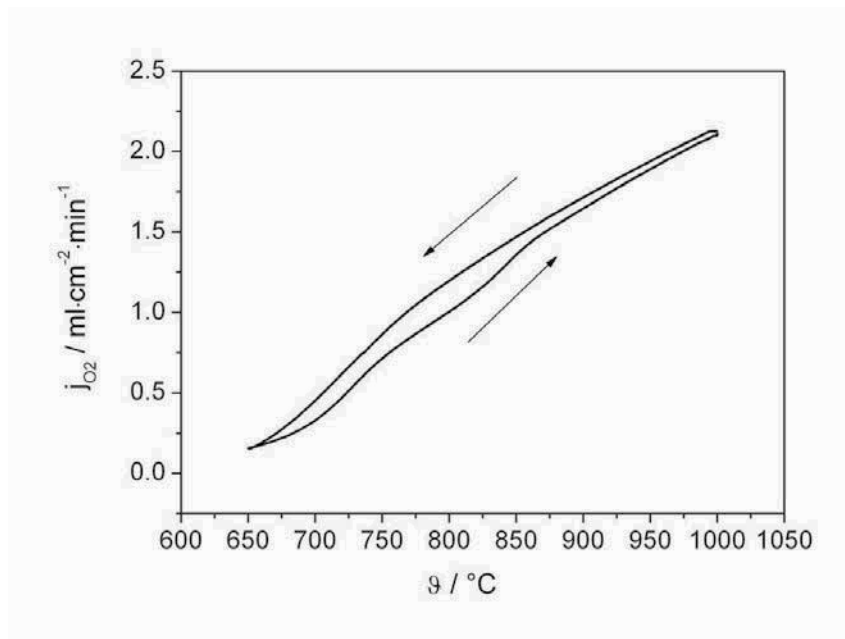


Bild 5.34: Permeationsverlauf nach dem Dichten einer 1.5 mm BSCF-Membran bei 1000 °C, dem anschließenden Abkühlen mit etwa 0.2 K·min⁻¹ auf 650 °C und dem darauf folgendem erneuten Aufheizen auf 1000 °C mit 0.2 K·min⁻¹

Als weiterer Einflussgröße auf die Permeationsmessungen ist der Ablauf des Messprogramms zu nennen. Auch wenn es sich hierbei nicht um einen Messfehler im eigentlichen Sinne handelt, ist es wichtig klarzustellen, dass die hier gemessenen Permeationswerte beginnend bei hohen Membrantemperaturen aufgenommen wurden. Bei BSCF-Membranen kommt es besonders im Bereich von einer Temperatur um 800 °C zu einer Hysterese zwischen fallender und aufsteigender Messtemperatur, wie das Bild 5.34 zeigt. Der Grund für diese Hysterese könnte nach [Wan05b] in der Instabilität der kubischen Struktur des BSCF-Perowskiten liegen. Das zeigt auch der Permeationsabfall mit der Zeit bei Temperaturen unter 800 °C, welcher beispielhaft für 700 °C in Bild 5.35 dargestellt ist. In [Sho00] werden selbst nach 400 h keine stationären Zustände erreicht. Der Abfall der Permeation ist des Weiteren nach

Shao et al. bei dem Einsatz von Umgebungsluft als Feedgas stärker, was der Degradation der Oberfläche durch CO₂ und H₂O zugeschrieben wird.

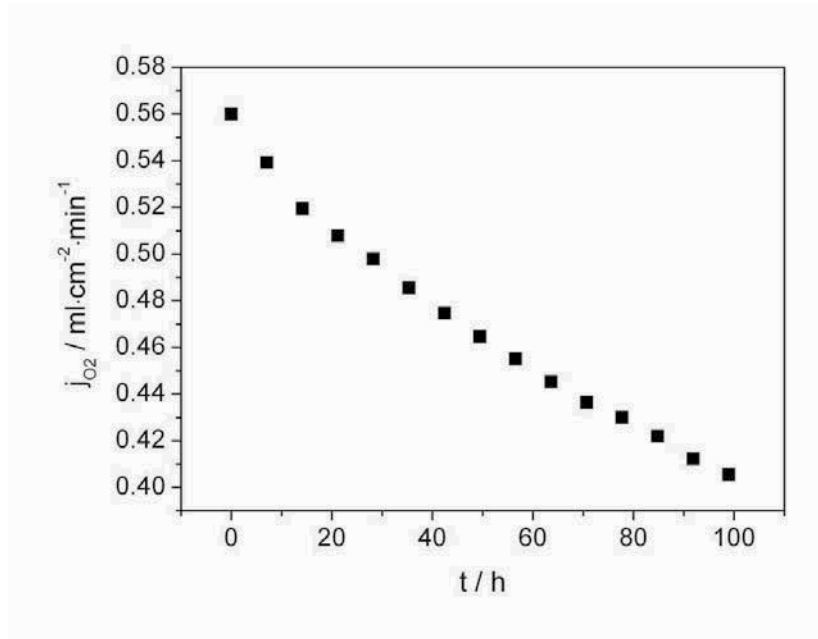


Bild 5.35: Permeationsabfall bei einer 1.5 mm dicken BSCF-Membran bei 700 °C aufgetragen über die Zeit

Um bei Temperaturen unter 800 °C Permeationswerte vergleichen zu können, wurde jeweils der Permeationswert gewählt, welcher nach 4 h nach dem Erreichen der gewünschten Membrantemperatur erreicht wurde. Da somit die Permeationsergebnisse immer nach demselben Messprogramm aufgenommen wurden, ist ein Vergleich der Messergebnisse untereinander möglich. Dennoch sind die hier aufgelisteten Permeationswerte somit keine Werte zur Auslegung von Membranen, da sich die Membran nicht in einem stationären Zustand befindet. Die Werte dienen nur dem Vergleich der unterschiedlichen permeationssteigernden Einflüsse untereinander. In der Literatur ist dieser Vergleich üblich, wie Arbeiten von [Leo09] oder auch [Sha00] zeigen.

Bei LSCF-Membranen findet sich in dem hier untersuchten Temperaturbereich keine derartige Hysterese in der Permeation.

Ergebnisse und Diskussion

Der Vergleich mit Messergebnissen anderer Gruppen ist dagegen generell eher schwierig, da die Permeationsmessung von einer Vielzahl von Größen beeinflusst wird. Zum Einen kann das Messprinzip und auch die Anströmung Einfluss auf die Permeationsmessungen haben.

Des Weiteren muss sicher gestellt sein, dass die verwendeten Membranen identisch sind. Wie hier bereits gezeigt wurde, hat die Oberfläche einen großen Einfluss auf die Permeation. Auch die Korngröße hat nach [Mar08] einen Einfluss auf die Permeation. Daher sind für reproduzierbare Messungen unbedingt vergleichbare Randbedingungen und Proben notwendig.

5.6.1 Einfluss des Messprinzips auf die Permeationsmessung

Das Messprinzip der Permeationsmessung basiert darauf, dass das Sweepgas mit Sauerstoff, welcher durch die Membran permeiert ist, angereichert wird. Das hat zur Folge, dass sich auf der Sweepseite der Membran die Sauerstoffkonzentration nach der Anströmung der Membran erhöht, während sich die Konzentration des Sauerstoffs im Feedgas verringert. Das Abreichern des Sauerstoffgehaltes im Feedgas kann nahezu unterbunden werden, indem sehr große Feedgasflüsse gewählt werden. Grundsätzlich ließe sich so auch das Anreichern auf der Sweepgasseite minimieren. Das ist aber nicht gewünscht, weil die Anreicherung gerade eben die messbare Größe für die Permeation ist. Das hat zur Folge, dass kein eindeutiger Gradient im Sauerstoffpartialdruck über der Membran während einer Messung zu finden ist. In der Literatur ist es üblich, als Gradienten im Sauerstoffpartialdruck das Verhältnis Sauerstoffpartialdruck auf der Feedseite bei der Anströmung der Membran (Upstream) zu Sauerstoffpartialdruck im Permeat nach dem Kontakt mit der Membran (Downstream) zu wählen.

Um diesen Einfluss zu reduzieren, könnten Sweepgase verwendet werden, welche bereits einen erhöhten Anteil von Sauerstoff besäßen. Allerdings wäre die Anreicherung bei den hier durchgeführten Experimenten sehr klein und der damit verbundene Fehler der Messung sehr groß. Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz der Vakuumtechnik zum Aufbringen des Gradienten für den Sauerstofftransport. Auf der Sweepseite kann ein Vakuum erzeugt werden, bei dem der Fluss des Sauerstoffs durch die Membran direkt gemessen werden kann. Das hat den weiteren Vorteil, dass keine Probleme mit der Anströmung des Sweepgases auftreten könnten.

5.7 Bestimmung der Transportparameter für BSCF-Membranen

Da für die Untersuchungen der BSCF-Membranen eine größere Anzahl an Permeationsmessungen an verschiedenen Membranen durchgeführt wurde, ist es möglich, Transporteigenschaften aus diesen Permeationsmessungen zu berechnen. Grundlage ist das Diffusionsmodell aus Abschnitt 4.5. Anders als bei den LSCF-Relaxationsversuchen sind in der Thermowaage keine BSCF-Relaxationsversuche möglich, weil die Relaxationszeiten bei diesem Material zu klein sind und von der hier verwendeten Thermowaage nicht mit genügend hoher zeitlicher Auflösung erfasst werden können.

Im Folgenden soll daher genau der umgekehrte Weg gewählt werden. Nachdem im Abschnitt 5.2.4 gezeigt wurde, dass die gefundenen Parameter der Relaxationsexperimente den Sauerstofftransport für das LSCF gut beschreiben, sollte es möglich sein aus den Permeationsmessungen der BSCF-Membranen die gewünschten Transportparameter über ein Parameterfitting zu bestimmen. Grundvoraussetzung ist dabei eine Datenbasis, welche für BSCF-Membranen experimentell bestimmt wurde (siehe Abschnitt 5.5).

Die Gleichung (4-20) stellt die Grundlage der Simulation dar. In diesem Zusammenhang ist jedoch die Abhängigkeit des Parameters β_{chem} vom Partialdruck nicht bekannt. Annahmen von einer Proportionalität zur Wurzel des Partialdrucks, wie sie Shao et al. für BSCF-Membranen macht, scheinen nicht in allen Fällen gültig zu sein [Sha04]. Aus diesem Grund wird diese Abhängigkeit ebenfalls als zu optimierender Parameter betrachtet. Daher gilt

$$\beta_{chem} = \beta_0 \cdot p_{O_2}^n \quad (5-5)$$

Dabei wird die Gleichung innerhalb eines Optimierungsprozesses mit veränderlichen Parametern für D_{chem} , β_0 und n gelöst. Die Standardabweichung zwischen der Lösung und den gemessenen Permeationswerten wird berechnet. Die Bestimmung der Standardabweichung zwischen den gemessenen Daten und den Simulationsergebnissen ist das Ziel der Optimierung und der Optimierungsprozess variiert die veränderlichen Parameter solange, bis die Abweichung ein Minimum erreicht hat. Dabei wird der Fehlstellenkonzentrationsgradient in Gleichung (4-20) aus TG-Messungen bestimmt. Der Ablauf der gesamten Berechnung ist vergleichbar zur Berechnung der Permeation in Abschnitt 5.3.

Das Bild 5.36 und das Bild 5.37 zeigen den Vergleich zwischen den gemessenen Permeationswerten und den simulierten Werten für die Temperaturen von 800 °C bzw. von 900 °C. Dabei ergeben sich die in Tabelle 5.3 zusammengefassten Werte für die einzelnen Parameter.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.3: Fitparameter der Transportgleichung für BSCF-Membranen

Temperatur / °C	$D_{chem} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\beta_0 / \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0.55}$	n / -
700	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	0.55
800	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$	0.55
900	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$(6.6 \cdot 10^{-2})$	0.55

Aus den Werten kann für die Diffusion eine Aktivierungsenergie von etwa $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ über den gesamten Temperaturbereich von 700°C bis 900°C berechnet werden.

Die Aktivierungsenergie des Oberflächenaustausches liegt im Temperaturbereich von 700°C bis 800°C bei $102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, während im Temperaturbereich von 800°C bis 900°C nur noch eine Aktivierungsenergie von $21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für den Oberflächenaustausch bestimmt werden kann. Da ein solcher Abfall der Aktivierungsenergie untypisch wäre, ist der Grund hierfür im mathematischen Modell zu suchen. Da die Oberflächenprozesse bei hohen Temperaturen keinen großen Einfluss auf die Permeation haben, kann die genaue Abhängigkeit des Oberflächenprozesses bei hohen Temperaturen auch nur unzureichend aus mathematischen Modellen ermittelt werden.

Zhou et al. berechnen mit der Annahme einer Abhängigkeit des Oberflächenaustauschkoeffizienten von der Wurzel des Sauerstoffpartialdrucks bei einer Temperatur von 775°C einen Diffusionskoeffizienten von $7.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und einen Oberflächenaustauschkoeffizienten von $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0.5}$ [Zho09]. Die zu [Zho09] entsprechenden Aktivierungsenergien finden sich in [Sha04]. Diese betragen für die Diffusion durch das Bulkmaterial $46 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für den Oberflächenaustausch $113 \pm 11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Das Problem bei der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Methode zur Bestimmung der Transportparameter liegt in der Auswertung der Messergebnisse. Da die Membran mit reinem Argon auf der Sweepseite beaufschlagt wird und sich dieses mit Sauerstoff anreichert, ist zu keinem Zeitpunkt die exakte Sauerstoffkonzentration an der Sweepseite bekannt. Der Sauerstoffpartialdruck geht aber in die Berechnung mit ein und wird daher gleich dem Sauerstoffpartialdruck am Membranende (Downstream) gesetzt. Das führt zu Fehlern bei der Bestimmung der genauen Transportparameter und zeigt sich auch in dem Bild 5.36 und dem Bild 5.37.

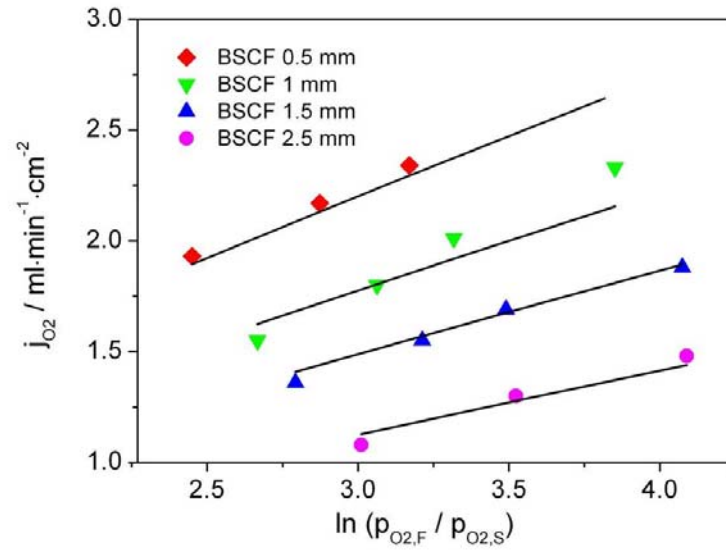


Bild 5.36: Vergleich zwischen Messwerten und Simulationsergebnissen für die Permeation durch verschieden dicke BSCF-Membranen bei 800 °C

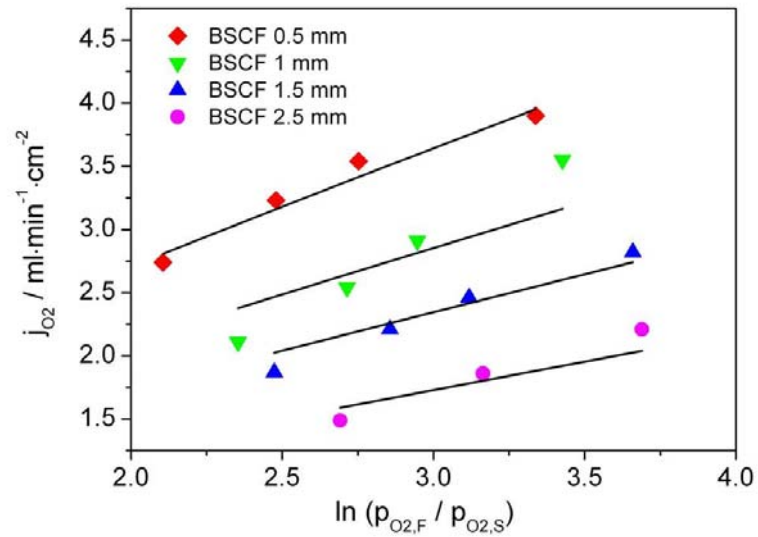


Bild 5.37: Vergleich zwischen Messwerten und Simulationsergebnissen für die Permeation durch verschieden dicke BSCF-Membranen bei 900 °C

Ergebnisse und Diskussion

Hier ist zu erkennen, dass das mathematische Modell die Permeation für verschiedene Membrandicken sehr gut abbildet, der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks allerdings nicht optimal wiedergegeben wird.

Weiter ist zu erkennen, dass über das mathematische Modell nur Daten bestimmt werden können, welche wirklich in die Permeation mit eingehen. Das zeigt sich am Beispiel des Oberflächenaustauschkoeffizienten bei einer Temperatur von 900 °C, der durch das Modell nicht eindeutig zu bestimmen ist, da der Anteil des Oberflächenaustausches an der Permeation unter diesen Bedingungen zu gering ist.

Modelle, welche die Oberflächenreaktionen genauer beschreiben, finden sich in [Byn09] und [Wes95].

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Permeationsmessungen mit Oberflächenschichten zu betrachten. Dazu werden die Ergebnisse der Bestimmung der Transportparameter in diesem Abschnitt herangezogen.

Auf Grund der sehr unterschiedlichen Aktivierungsenergien für den Oberflächenaustausch und die Bulkdiffusion (siehe Tabelle 5.3), müsste durch das Aufbringen der Oberflächenschichten und dem damit verbundenen Herabsetzen des Anteils des Oberflächenaustausches an der Gesamtpermeation die Aktivierungsenergie der Permeation kleiner werden.

Das Bild 5.38 zeigt die Arrheniusauftragung der Permeationsmessungen aus Abschnitt 5.5.2. Hierbei ist zu erkennen, dass die Aktivierungsenergie der Permeation tatsächlich durch die porösen Oberflächenschichten abnimmt. Bei der 0.5 mm dicken BSCF-Membran sinkt die Aktivierungsenergie der Permeation von $140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch das Aufbringen der porösen Oberflächenschicht.

Bei einer 1 mm dicken BSCF-Membran kann die Aktivierungsenergie durch die Oberflächenschicht von $125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gesenkt werden. Die geringeren Aktivierungsenergien bei der dickeren 1 mm BSCF-Membran erklären sich durch den größeren Anteil der Bulkdiffusion am Gesamtpermeationsprozess bei dickeren Membranen. Da die Bulkdiffusion die kleinere Aktivierungsenergie im Vergleich zu den Oberflächenprozessen besitzt, führt das zu einer im gesamten kleineren Aktivierungsenergie.

Betrachtet man die hier aufgeführten Messungen in Zusammenhang mit dem oben ermittelten Parametern für den Transport des Sauerstoffs durch die Membran, kann für die Permeation durch die 0.5mm BSCF-Membran mit poröser Oberfläche bei unverändertem Diffusions-

koeffizienten ein sechs mal größerer Oberflächenaustauschkoeffizient über das Fitten der Daten bestimmt werden.

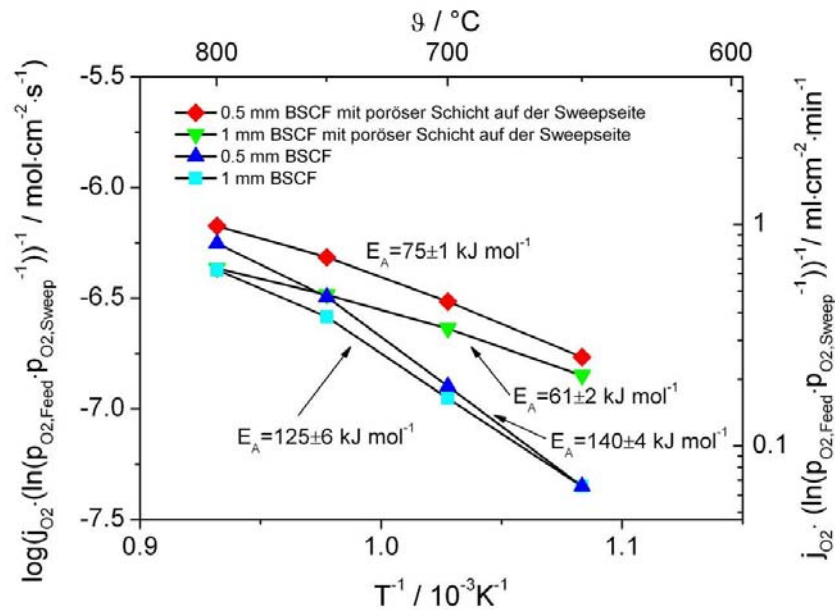


Bild 5.38: Arrheniusauftragung der Permeationmessungen von BSCF-Membranen mit und ohne poröse Oberflächenschichten auf der Sweepseite

Grundsätzlich kann durch das Aufbringen der porösen Oberflächenschicht die Aktivierungsenergie im Vergleich zur polierten Membran somit gesenkt werden. Das hat den unmittelbaren Vorteil für den Kraftwerksprozess, dass durch das Herabsetzen der Einsatztemperatur der Membran die Permeation nicht mehr so stark abfällt, wie bei einer polierten Membran.

5.8 Degradation von Membranen

Die hier vorgestellten sauerstoffionenleitenden Membranen sollen im Kraftwerk über lange Zeiten eingesetzt werden und müssen unter Umständen harschen Umgebungsbedingungen widerstehen (z. B. CO₂-haltige Atmosphäre, hohe Wasserdampfanteile in den Gasen etc.). Aus diesem Grund sind Alterungserscheinungen der Membranen von besonderem Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit wurden LSCF-Membranen und BSCF-Membranen über einen Zeitraum von etwa 3000 h bzw. 1000 h im Dauerversuch untersucht. Die Ergebnisse dieser Langzeitversuche finden sich in den folgenden beiden Abschnitten.

Ergebnisse und Diskussion

5.8.1 Degradation von LSCF-Membranen

Die Permeation durch eine LSCF-Membran wurde über eine Zeit von etwa 3000 h gemessen. Zu Beginn des Experimentes wurde die Membran auf eine Temperatur von 1000 °C aufgeheizt und für 4 h bei dieser Temperatur gehalten, um die Membran mit den Gold-dichtungen abzudichten. Danach wurde die Temperatur auf 800 °C abgesenkt und die Membran wurde 2864 h (≈ 3000 h) auf der Feedseite mit $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Luft und auf der Sweepseite mit $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Argon beaufschlagt. Nach dem Versuch wurde die Temperatur innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur abgesenkt und die Membran wurde ausgebaut.

Nach dem Ausbau wies die Membran bereits Verfärbungen auf der Permeatseite im Bereich der Anströmung des Sweepgases auf (siehe Bild 5.39). Die Feedseite der Membran war dagegen augenscheinlich nicht verfärbt. Die Risse der Membran sind während des Abkühlens entstanden und eine Folge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Membran und des umgebenden Quarzglases des Rezipienten.

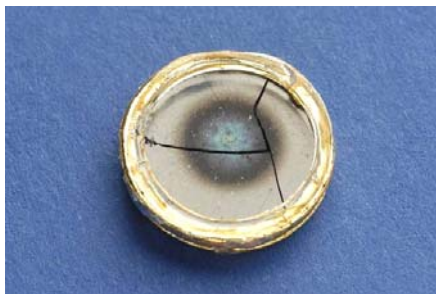


Bild 5.39: Permeatseite der LSCF-Membran nach 3000 h Betrieb, Risse sind beim Abkühlen der Membran entstanden

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM, Supra VP, Carl Zeiss NTS) und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, Si(Li)-Detector, Oxford Instruments) wurde die Membran weiter untersucht. Hierbei zeigte sich, dass sich auf der Permeatseite eine Oberfläche (Seite mit Verfärbung) ausgebildet hat, welche einen erhöhten Anteil an Strontium und Silizium aufweist. Auf der Feedseite hat sich dagegen eine Oberfläche ausgebildet, welche Erhöhungen im Kobalt- und Eisenanteil aufweist. Das Bild 5.40 zeigt die REM-Aufnahmen des Querbruchs im Bereich der Verfärbung auf der Membran. In Bild 5.40a) ist die (Sr,Si)-Oxid Schicht auf der Oberfläche der Sweepseite der Membran zu sehen. In dem Bild 5.40 b,c) sind die (Co,Fe)-Oxide zu sehen, welche punktuell auf der Membranoberfläche aufwachsen. Diese sind weiträumig über die Membran verteilt und bedecken nur einen Bruchteil der gesamten Membranoberfläche.

In dem Bulkmaterial der Membran ist kein Konzentrationsgradient der verschiedenen Komponenten von der Sweep- zur Feedseite der Membran festzustellen (siehe Anhang).

Als Siliziumquelle für die Schicht aus (Sr,Si)-Oxid auf der Membran kommt im gesamten Teststand nur der Quarzglasrezipient in Frage. Viitanen et al. untersuchten die Permeation von LSCF60 und fanden schon nach kurzem Betrieb der Membran eine SiO_2 Schicht auf der Membran. Diese stammt von einem Schmierfett in der Anlage und reduziert die Permeation unter Umständen um den Faktor 4 [Vii02]. Bei den hier durchgeführten Messungen ist der Betrag des aufgetragenen SiO_2 sehr viel kleiner. Bei Testzeiten unter 500 h kann gar kein SiO_2 auf den untersuchten Membranen gefunden werden und somit werden die weiter oben aufgeführten Permeationsuntersuchungen auch nicht durch die SiO_2 Schicht beeinflusst. Nichts desto trotz kann es bei einem realen Oxyfuel-Prozess mit Rauchgasspülung auch zu Siliziumablagerungen auf der Membran kommen, da Kohlen und auch die Luft im allgemeinen Silizium enthalten [Web08].

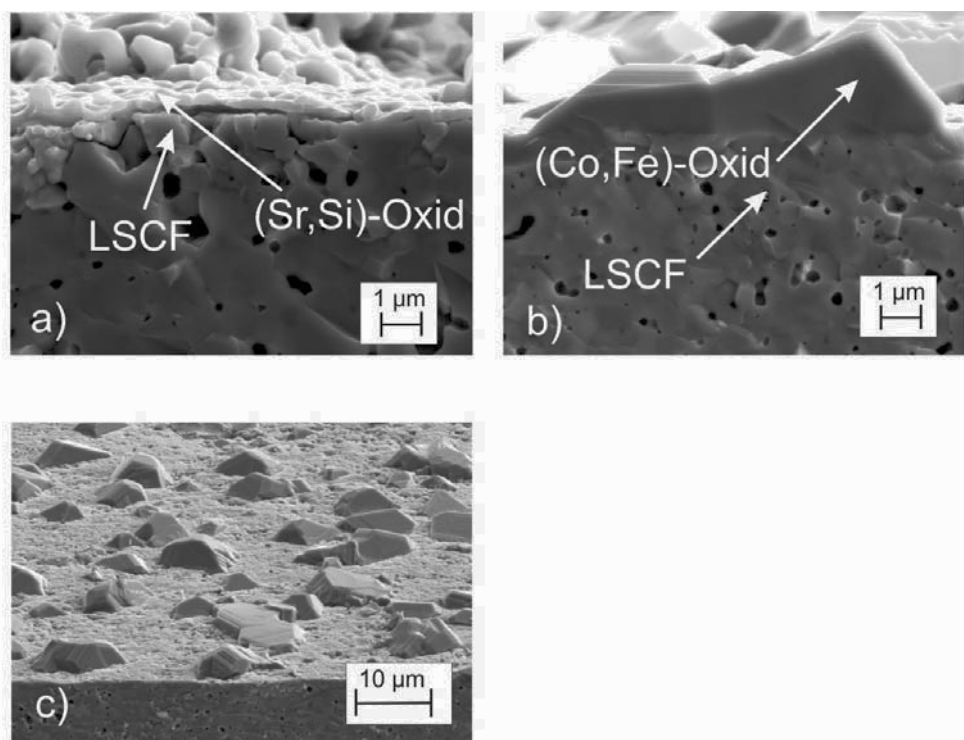


Bild 5.40: REM-Aufnahmen des Querbruchs der LSCF-Membran nach dem 3000 h Versuch im Bereich der Verfärbung – Bild a) Permeatseite, Bild b/c) Feedseite

Ergebnisse und Diskussion

Der erhöhte Anteil von Strontium auf der Permeatseite und der erhöhte Anteil von Kobalt und Eisen auf der Feedseite scheint aber unabhängig von der SiO_2 -Schicht zu sein. Viitanen et al. finden, auch nachdem die Silizium Quelle entfernt wurde, nach dem Betrieb der Membran diese Anreicherung der jeweiligen Elemente auf den verschiedenen Seiten der Membran. Auch Van Doorn et al. beschreiben für $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3-\delta}$ die Anreicherung von SrO auf der sauerstoffarmen Seite der Membran nach einem Betrieb von etwa 200 h bei einer Temperatur zwischen 900 und 1100 °C [Doo98]. Der Grund hierfür scheint darin zu liegen, dass bei den Betriebstemperaturen der Membran die Kationenbeweglichkeit nicht vernachlässigt werden darf [Mar03].

Nach [Mar03] wird der Gradient im chemischen Potential für den Sauerstoff nach der Gibbs-Duhem-Gleichung von einem entgegengesetzten Gradienten im chemischen Potential für die anderen Stoffe begleitet. Dies führt zum Aufbau einer Triebkraft für die Diffusion von Kationen, auch wenn der Diffusionskoeffizient der Kationen nach [Doo98] im Allgemeinen klein ist, kann dieser nicht vernachlässigt werden. Weiter führt [Doo98] als eine mögliche Erklärung des Phänomens an, dass Strontium gegenüber Lanthan und Kobalt den kleinsten Diffusionskoeffizienten besitzt und dass somit die Anreicherung des Strontiums auf der Permeatseite der Membran eine Folge der Abreicherung von Lanthan und Kobalt auf eben dieser Seite ist. Auch Lein et al. nehmen an, dass der Diffusionskoeffizient der A-Kationen größer ist als der der B-Kationen [Lei06].

Diese Erklärung würde von den hier gemachten Beobachtungen unterstützt, da sich auf der Feedseite eine Anreicherung von Kobalt und Eisen findet. Zusammenfassend beschreibt das Bild 5.41 die hier beobachteten Diffusionsvorgänge bei der kinetischen Entmischung der Membran.

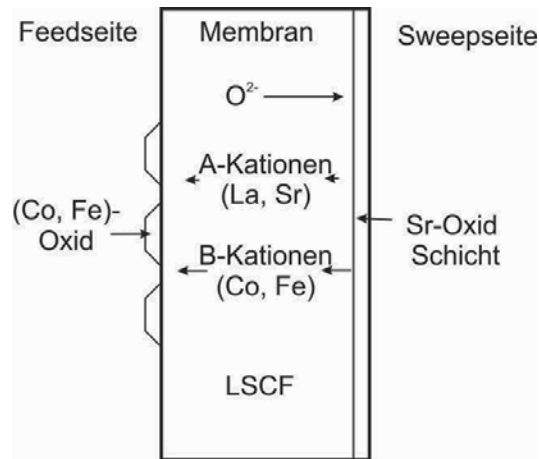


Bild 5.41: Schematische Beschreibung der beobachteten Diffusionsvorgänge bei der kinetischen Entmischung der Membran

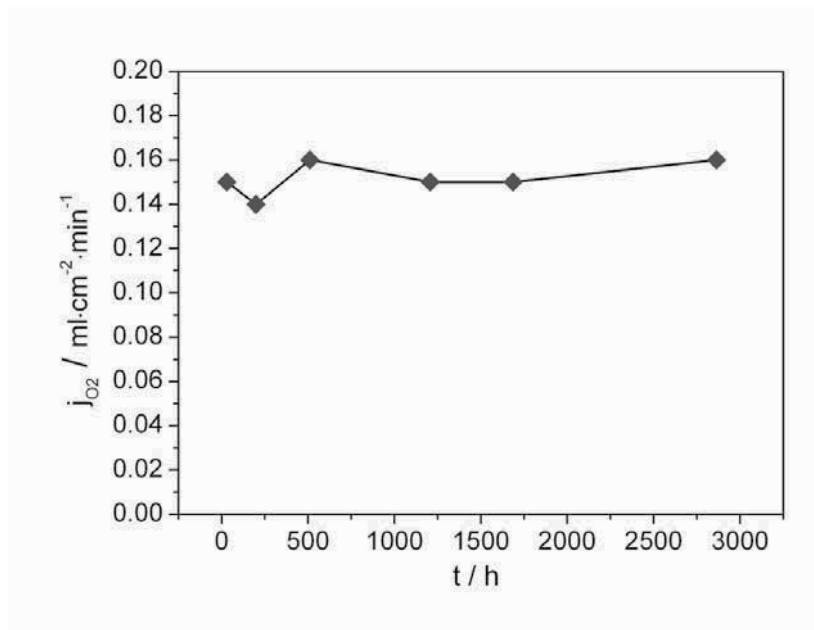


Bild 5.42: Permeationsverlauf bei dem Betrieb (3000 h) einer 1 mm LSCF-Membran

Ergebnisse und Diskussion

Das Bild 5.42 zeigt den Verlauf der Permeation bei dem Betrieb über ca. 3000 h. Im Rahmen des Messfehlers ist, trotz der strukturellen Veränderungen, kein Abfall der Permeation zu beobachten. Mögliche Gründe hierfür sind, dass die flächenmäßigen Ausmaße der strukturellen Veränderung verglichen mit der Gesamtfläche der Membran zu klein sind, um einen Abfall der Permeation zu messen. Jenseits der blau-grün verfärbten Oberfläche (siehe Bild 5.39) der Membran, sind keine Veränderungen der Membranstruktur festzustellen und somit wird die Permeation hier auch nicht beeinflusst. Die strukturell veränderte Fläche macht in etwa nur 10% der Gesamtfläche der Membran aus. Außerdem ist nicht auszuschließen, dass die entstandenen Strukturen auf der Sweepseite porös sind und so den Sauerstofftransport nicht behindern.

Um die Degradation von den hier verwendeten Membranmaterialien vergleichen zu können, wurde zusätzlich zu dem 3000 h Versuch auch noch die Degradation einer LSCF-Membran und BSCF-Membran nach 1000 h untersucht. Auch hier zeigen sich bei der LSCF-Membran erste Degradationserscheinungen, wie sie bei dem 3000 h Versuch beobachtet wurden (siehe Bild 5.43)

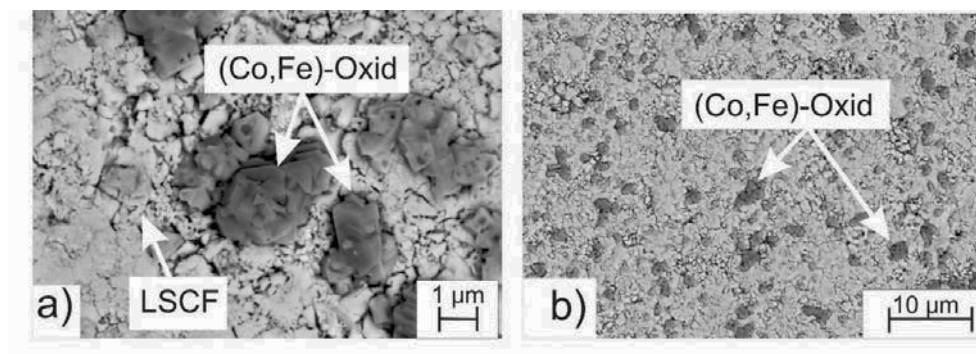


Bild 5.43 REM-Aufnahme (Rückstreubild) von der Feedseite der LSCF-Membran nach dem 1000 h Versuch im Bereich der Gasanströmung

Im Vergleich zu dem 3000 h Betrieb einer LSCF-Membran konnte nach dem Betrieb von 1000 h keine vergleichbar stark ausgeprägte Sr-Si-Schicht auf der Membran gefunden werden. Um dennoch eine mögliche Abreicherung von Co und Fe festzustellen, wurde ein Teil der Membranoberfläche nach dem Versuch abgeschliffen (siehe Bild 5.44).

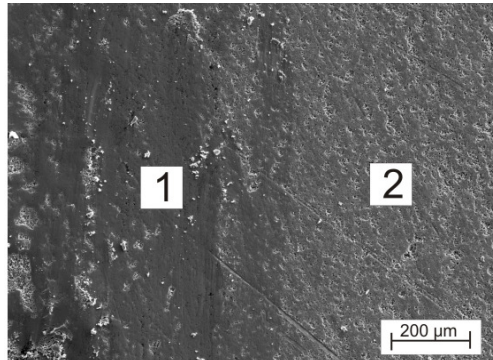


Bild 5.44: REM-Aufnahme der Sweepseite der LSCF-Membran nach dem 1000 h Versuch – links abgeschliffen, rechts Zustand nach dem Versuch

Da die Abreicherung von Co und Fe nur an der Membranoberfläche beobachtet wurde, sollte ein Vergleich der Zusammensetzung von beiden Membranbereichen einen Unterschied in der Co- und Fe-Zusammensetzung zeigen. Wie Bild 5.45 zeigt, findet sich in dem abgeschliffenen Bereich (linker Teil von Bild 5.44) verglichen mit dem unveränderten Bereich (rechter Teil von Bild 5.44) ein höherer Anteil von Co und Fe. Somit ist auch bereits nach einem Betrieb von 1000 h bei 800 °C von LSCF in einem Luft / Argon-Gradienten eine kinetische Entmischung des Membranmaterials zu beobachten.

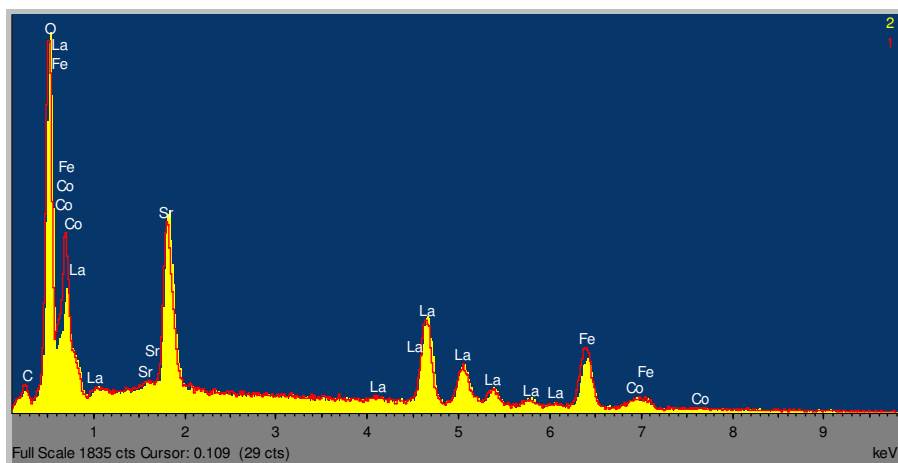


Bild 5.45: EDX-Spektrum der Sweepseite der Membran mit unbehandelter Oberfläche (gelbes Spektrum / Bereich 2 in Bild 5.44) und mit abgeschliffener Schicht (rotes Spektrum / Bereich 1 in Bild 5.44)

Ergebnisse und Diskussion

5.8.2 Degradation von BSCF-Membranen

Bei den Langzeitpermeationsuntersuchungen der BSCF-Membranen zeichnen sich auch erste Alterungserscheinungen ab. Allerdings sind die Alterungsprozesse im Vergleich zu den LSCF-Membranen sehr viel weniger weit fortgeschritten. Eine kinetische Entmischung der Membran ist nach einem Betrieb von 1000 h bei 800 °C in einem Luft/Argon-Gradienten nicht zu beobachten. Da die Versuchsbedingungen identisch waren, deutet das darauf hin, dass die Kationenbeweglichkeit bei dem untersuchten BSCF-Material im Vergleich zu dem untersuchten LSCF-Material geringer ist. Allerdings finden sich Silikate auf der Membranoberfläche, welche mit dem Membranmaterial reagieren. Auf Grund des Versuchsaufbaus muss davon ausgegangen werden, dass das Silizium vom Quarzglas des Rezipienten stammt.

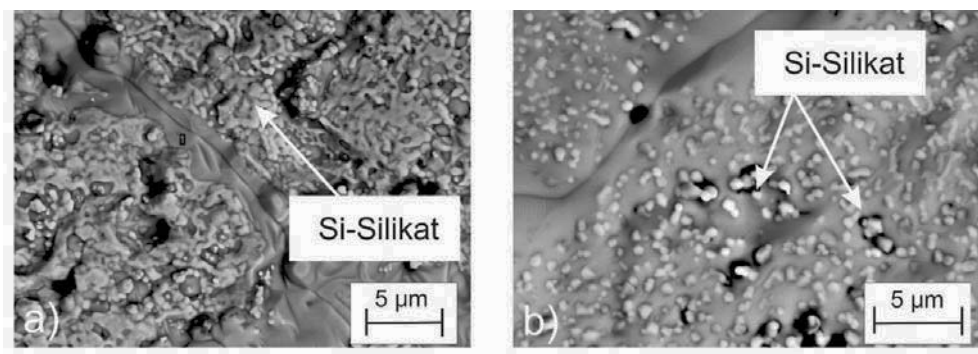


Bild 5.46: REM-Aufnahmen der Oberfläche der BSCF-Membran nach dem 1000 h Versuch im mittleren Bereich – Bild a): Sweepseite, Bild b): Feedseite

Das Bild 5.46 zeigt sowohl die Oberfläche der Sweepseite als auch die Oberfläche der Feedseite der Membran. Auf beiden Seiten finden sich Si-Silikate.

Im Permeationsverlauf kann keine Degradation der Sauerstoffpermeation durch die Bildung der Silikate beobachtet werden (siehe Bild 5.47).

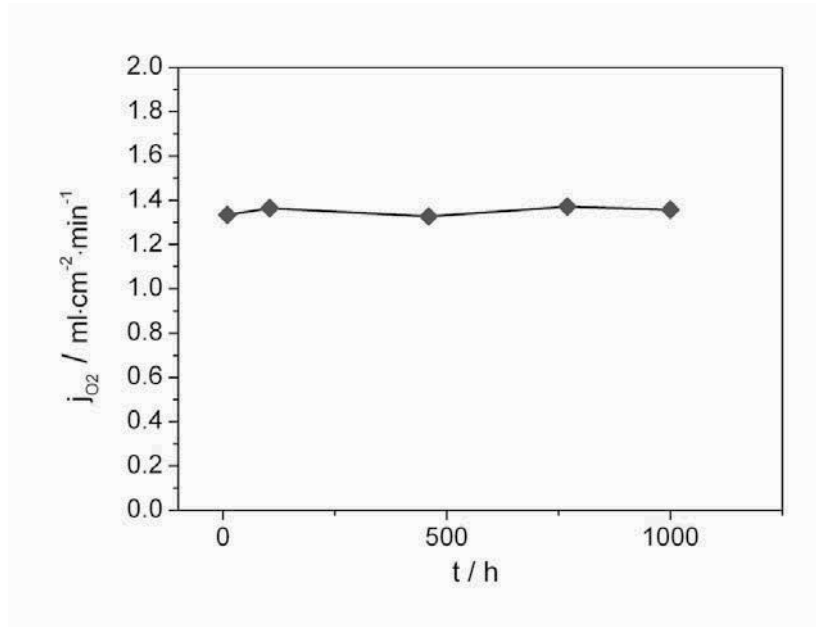


Bild 5.47: Permeationsverlauf bei dem Betrieb (1000 h) einer 1 mm BSCF-Membran

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahme dieser Arbeit wurden Hochtemperaturmembranen zur Abtrennung von Sauerstoff aus der Luft untersucht. Die Membranen sollen in fossil gefeuerten Kraftwerken eingesetzt werden. Dabei sollen die fossilen Brennstoffe mit Sauerstoff, welcher von der Membran zur Verfügung gestellt wird, unter Beimengung von Rauchgas verbrannt werden. Dies, als Oxyfuel-Prozess bekanntes Verfahren, hat den großen Vorteil, dass als Rauchgas ein hochkonzentrierter CO_2 -Abgasstrom entsteht, welcher nach Abtrennung von Wasser durch Kondensation im Rahmen von CCS-Verfahren eingelagert werden kann.

Die hierfür untersuchten mischionenleitenden Membranen besitzen eine Perowskitstruktur. Dabei können Sauerstoffionen bei hohen Temperaturen und einem vorhandenen Sauerstoffpartialdruckgradienten über Fehlstellen im Perowskitgitter durch die Membran transportiert werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit diesem Sauerstofftransport, wobei sowohl Abhängigkeiten von thermodynamischen Randbedingungen (z. B. Temperatur und Sauerstoffpartialdruck) als auch Einflüssen von Membrandicke und Oberflächenbeschaffenheit untersucht wurden.

Dabei hängt die Diffusion über die Fehlstellen im Membranmaterial stark von der Temperatur ab, wie es auch bei anderen Fehlstellendiffusionsmechanismen der Fall ist. Mit steigender Temperatur steigt auch die Permeation von Sauerstoff durch die Membran an. Weiter wurde im Speziellen für BSCF-Membranen die Abhängigkeit der Permeation vom Sauerstoffpartialdruckgradienten über der Membran untersucht. Hierbei zeigt sich, dass für BSCF-Membranen mit einer Dicke von 1 mm die Permeation in weiten Bereichen proportional zum Logarithmus des Partialdruckverhältnisses von Feed- zur Sweepseite ist. Die Steigung eben dieser Geraden hängt dabei wieder stark von der Temperatur ab und wird mit steigender Temperatur größer.

Neben dem absoluten Betrag des Partialdruckverhältnisses wurde auch der Einfluss des Partialdruckniveaus untersucht. Unter dem Partialdruckniveau ist zu verstehen, ob zum Beispiel ein Partialdruckgradient von 1 atm / 0.1 atm O_2 oder ein Partialdruckgradient von 0.1 atm / 0.01 atm O_2 an der Membran die Triebkraft bestimmt. Beide Partialdruckverhältnisse sind gleich, allerdings unterscheidet sich das Partialdruckniveau. Die aus diesen Untersuchungen resultierenden Ergebnisse zeigen, dass das Partialdruckniveau ebenfalls einen Einfluss auf die Permeation hat, was nicht unmittelbar über bekannte Gleichungen (wie z. B. Wagner-Gleichung (3-25)) erklärt werden kann. Mit steigendem Partialdruckniveau steigt bei

Zusammenfassung und Ausblick

einer 1 mm BSCF-Membran auch die Permeation an. Die Fehlstellendiffusion durch die Membran selbst sollte nicht mit steigendem Partialdruckniveau ansteigen, da mit steigendem Partialdruckniveau weniger Fehlstellen im Material für die Diffusion zur Verfügung stehen. Somit sollte der Anstieg des Partialdruckniveaus eher einen gegenteiligen Effekt auf die Diffusion haben.

Das lässt darauf schließen, dass der Oberflächenaustausch an der Membranoberfläche durch die höheren Sauerstoffpartialdrücke begünstigt wird und so die Permeation ansteigen lässt. Weiter wird diese Annahme dadurch gestützt, dass Permeationssteigerungen über den Feedsauerstoffpartialdruck auf der Feedseite gerade bei dünnen Membranen und / oder geringeren Temperaturen ($<750\text{ °C}$) beobachtet werden. Sowohl bei dünnen Membranen, als auch bei tieferen Temperaturen spielen Oberflächeneffekte bei der Permeation eine dominierende Rolle.

Motiviert durch den großen Einfluss der Oberflächeneffekte auf die Sauerstoffpermeation, wurden verschiedene Membranoberflächenschichten mit dem Ziel untersucht, die Permeation durch die Membran zu steigern. Hierfür wurden zum Einen auf den jeweiligen Membranoberflächen poröse Schichten zur Steigerung der relativen Membranoberflächen aufgebracht. Zum Anderen wurden Katalysatoren eingesetzt, welche die Oberflächenreaktion steigern sollten.

Dabei hat sich gezeigt, dass sowohl poröse Schichten, als auch die katalytischen Schichten die Permeation im unteren Temperaturbereich ($<800\text{ °C}$) deutlich steigern können.

Poröse Oberflächenschichten führen auf der Sweepseite einer 0.5 mm BSCF-Membranen zu einer Vervierfachung der Permeation bei einer Temperatur von 650 °C verglichen mit einer Membran mit polierten Oberflächen. Diese Steigerung nimmt mit steigender Temperatur ab, bis bei 800 °C nur noch eine Steigerung von 20 % erreicht wird. Eine weitere poröse Oberflächenschicht auf der Feedseite der Membran führt zu einem weiteren Permeationsanstieg, welcher aber verglichen mit dem bereits erfolgten Anstieg der Permeation durch die poröse Oberfläche auf der Sweepseite der Membran, gering ausfällt.

Katalytische Pd-Oberflächen auf der Membran führen wie bereits erwähnt ebenfalls zu Permeationssteigerungen. Diese fallen bei Temperaturen von 650 °C etwas geringer aus als die der porösen Oberflächen und liegen dafür bei hohen Temperaturen etwas über den Permeationssteigerungen durch poröse Oberflächen.

Vergleiche der Aktivierungsenergien für die Permeation bei Membranen mit polierten Oberflächen und porösen Oberflächen zeigen, dass die Aktivierungsenergie bei Membranen mit porösen Oberflächen deutlich abnimmt. Der Grund hierfür ist unmittelbar ersichtlich,

denn die Aktivierungsenergie für den Oberflächenaustauschprozess ist im Allgemeinen größer als die für den Diffusionsprozess. Durch die Reduzierung der Oberflächeneffekte nimmt auch die Aktivierungsenergie für die gesamte Permeation ab. Das hat den Vorteil, dass die Permeation weniger von der Temperatur beeinflusst wird, als es bei Membranen mit polierten Oberflächen der Fall ist.

Um die Prozesse und limitierenden Wirkungen der verschiedenen Einflussgrößen, wie Bulkdiffusion und Oberflächenaustausch besser zu verstehen, sind im nächsten Schritt mathematische Modelle entwickelt worden, die die Stofftransportprozesse beschreiben sollen. Hierfür sind LSCF-Membranen mittels thermogravimetrischer Relaxationsexperimente untersucht worden. Mit Hilfe der Relaxationsexperimente können auf unabhängige Weise von den Permeationsmessungen Transportgrößen wie der Diffusionskoeffizient und der Oberflächenaustauschkoeffizient ermittelt werden. Die unabhängige Ermittlung dieser Größen hat den Vorteil, dass das Transportmodell für den Sauerstofftransport direkt mit Messwerten der Permeationsmessungen verglichen werden kann und so die Genauigkeit des Modells beurteilt werden kann.

Die Ergebnisse der Relaxationsexperimente zeigen wie erwartet ein Ansteigen des Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizientens mit der Temperatur. Des Weiteren wurde eine Abhängigkeit des Oberflächenaustauschkoeffizientens vom Sauerstoffpartialdruck gefunden. Der Oberflächenaustauschkoeffizient steigt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck im hier untersuchten Messbereich an.

Die Permeationsberechnungen für die 0.5 mm und 1 mm LSCF-Membran, die auf die unabhängig hiervon gemessenen Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizienten zurückgreifen, zeigten qualitativ gute Übereinstimmungen mit Messwerten aus dem Permeationsteststand. Die absoluten Beträge unterscheiden sich jedoch leicht. Dies könnte zum Einen auf den nicht bekannten Verlauf des Sauerstoffpartialdruckgradienten durch die Sauerstoffanreicherung auf der Sweepseite der Membran bei den Permeationsmessungen zurückzuführen sein. Zum Anderen waren die durchführbaren Relaxationsexperimente auf Grund der Trägheit der Waage und der Zeit des Gaswechsels in der Waagenkammer limitiert. Relaxationsexperimente speziell bei höheren Sauerstoffpartialdrücken hätten weitere Daten zur verbesserten Beschreibung des Sauerstofftransports liefern können.

Trotz dieser Beschränkungen ist das angesetzte mathematische Modell geeignet, den Stofftransport über die Membran mit den hier untersuchten Randbedingungen zu beschreiben.

Zusammenfassung und Ausblick

Weiter war es das Ziel der Arbeit die Degradation von Membranen während des Betriebs zu untersuchen. Hierbei zeigten sich nach Betriebszeiten von 1000 h in einem Sauerstoffgradienten bei einer Temperatur von 800 °C erste Degradationserscheinungen. Bei der BSCF-Membran waren hauptsächlich Silikate auf der Membranoberfläche zu finden, welche mit dem Membranmaterial reagiert haben. Das Silizium hierzu stammt aller Wahrscheinlichkeit nach von dem Quarzglasrezipienten im Versuchsaufbau.

Bei dem LSCF-Material war eine weit aus stärkere Degradation auf Grund der sogenannten „kinetischen Entmischung“ festzustellen. Die einzelnen Materialkomponenten der Membran hatten sich auf die beiden verschiedenen Seiten der Membran aufgetrennt.

In beiden Fällen war kein Abfall der Permeation auf Grund der Degradation festzustellen. Der Grund hierfür könnte möglicherweise in der relativ geringen lokalen Ausbreitung der Degradation zu finden sein.

Ausblickend lässt sich sagen, dass im Rahmen der Weiterentwicklung bestehender Membrantechnologien zukünftig Dünnschichtmembranen entwickelt werden sollen. Hier spielt der Oberflächenprozess eine entscheidende Rolle für den Sauerstofftransport. Daher muss es das Ziel sein, eben diese Oberflächenprozesse weiter zu erforschen und beschleunigende Einflüsse auf den Oberflächenaustausch zu identifizieren. Nur so wird eine Steigerung der Permeation möglich sein.

Hierbei könnten unter anderem Leitfähigkeitsrelaxationsexperimente oder auch Isotopenaustauschexperimente hilfreiche Ansätze liefern.

Für die Permeationsmessung solcher Membranen mit porösen Substraten wird die korrekte Anströmung mit den Gasen eine wichtige Rolle einnehmen. Auf Grund des komplexeren Strömungsverlaufs, welcher durch die porösen Substrate hervorgerufen werden wird, muss sichergestellt werden, dass die Membran optimal mit Gas „versorgt“ wird. Theoretisch sind durch Grenzschichtbildung bei laminaren Strömungen Bereiche mit erhöhtem oder auch abgereicherten Sauerstoffpartialdruck denkbar. Eine Möglichkeit diesem Problem in gewisser Weise entgegenzuwirken ist der Einsatz der Vakuumtechnik auf der Sweepseite der Membran zur Erzeugung des nötigen Sauerstoffpartialdruckgradienten. Auf der Feedseite ist ein Betrieb mit reinem Sauerstoff möglich, um Zonen mit abgereicherten Sauerstoffpartialdrücken zu vermeiden.

Weiter ist grundlegend für den Langzeitbetrieb von Dünnschichtmembranen der Effekt der „kinetischen Entmischung“ zu untersuchen. Auf Grund der sehr dünnen Membran wird sich hier eine Entmischung wesentlich schneller einstellen, als es bei den hier untersuchten 1 mm Membranen der Fall ist. Unter Umständen kann dies so zum Versagen der Membran führen.

Im Rahmen der Langzeitstabilität von Membranen finden sich in der Literatur eine Reihe von Beiträgen zur Membrandegradation durch CO_2 . Weniger Beachtung findet in diesem Zusammenhang eine mögliche Degradation der Membran durch Wasserdampf. Hierzu sind ebenfalls Untersuchungen anzustreben.

Literaturverzeichnis

- [Arn07], M. Arnold, H. H. Wang and A. Feldhoff:
Influence of CO₂ on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-δ} membranes, J. Membr. Sci. 293 (2007), S. 44-52
- [Bau08], S. Baumann, Y. Xing, D. Schlehüser, T. Markus, W.A. Meulenbergh, D. Stöver:
Influence of membrane thickness and activating layers on oxygen permeation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) membranes, 10th International Conference on Inorganic Membranes, 2008
- [Bau09], S. Baumann, D. Schlehüser, W.A. Meulenbergh, T. Markus, H.P. Buchkremer
Surface activated oxygen transport membranes based on perovskite La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, Euromembrane, 2009
- [Ben99], S. J. Benson, D. Waller, J. A. Kilner,
Degradation of La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} in Carbon Dioxide and Water Atmospheres, Journal of the Electrochemical Society, 146 (4) S. 1305-1309 (1999)
- [Blo09], E. Blomen, C. Hendriks, F. Neele:
Capture technologies: Improvements and Promising Developments, Energy Procedia 1 (2009) S. 1505–1512
- [BMWi03], Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit - Referat Kommunikation und Internet:
Forschungs- und Entwicklungskonzept für emissionsarme fossil befeuerte Kraftwerke, Bericht der COORETEC-Arbeitsgruppen, Berlin, 2003
- [BMWi05], Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit - Referat Kommunikation und Internet:
Innovation und neue Energietechnologien - Das 5. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung, Berlin, 2005
- [BMWi07], Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit - Referat Kommunikation und Internet:
Der Weg zum zukunftsfähigen Kraftwerk mit fossilen Brennstoffen, Berlin, 2007
- [BMWi09], Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit - Referat Kommunikation und Internet:
Klimaschutz und Energieeffizienz - Forschung, Entwicklung und Demonstration moderner Energietechnologien, Berlin, 2009

Literaturverzeichnis

- [BBB07], Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bundesministerium für Bildung und Forschung:
Entwicklungsstand und Perspektiven von CCS Technologien in Deutschland (Gemeinsamer Bericht des BMWi, BMU und BMBF für die Bundesregierung), Berlin, 2007
- [Bou94], H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf:
Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixedconducting oxides, *Solid State Ionics* 72 (1994), S. 116-121
- [Bou96], H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf:
Dense ceramic membranes for oxygen separation, *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1996, S. 435–528
- [Buc06], E. Bucher, W. Sitte, G.B. Caraman, V.A. Cherepanov, T.V. Aksenova, M.V. Ananyev:
Defect equilibria and partial molar properties of $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 177 (2006) S. 3109–3115
- [Buc08], E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte, P. Holtappels:
Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 179 (2008) S. 1032–1035
- [Buh05], B.J.P. Buhre, L.K. Elliott, C.D. Sheng, R.P. Gupta, T.F. Wall:
Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (2005) S. 283–307
- [Byn09], Y.C. Byun:
Oxygen Transport in $\text{Ba}(\text{Fe,Co,Zr})\text{O}_{3-\delta}$ membranes, Dissertation, RWTH Aachen, 2009
- [Cra72], J. Crank:
The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 1972
- [Czy09], M. Cziperek, P. Zapp, H. J. M. Bouwmeester, M. Modigell, K.-V. Peinemann, I. Voigt, W. A. Meulenber, L. Singheiser, D. Stöver:
MEM-BRAIN gas separation membranes for zero-emission fossil power plants, *Energy Procedia* 1 (2009) S. 303–310
- [Che07], Z. Chena, R. Rana, W. Zhoua, Z. Shao, S. Liu:
Assessment of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.0\text{--}1.0$) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane, *Electrochimica Acta* 52 (2007) S. 7343–7351
- [Den94], H. Deng, M. Zhou, B. Abeles:
Diffusion-reaction in mixed ionic-electronicsolid oxide membranes with porous electrodes, *Solid State Ionics* 74 (1994) S. 75-84

- [Die04], S. Diethelm, J. van Herle:
Oxygen transport through dense $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type permeation membranes Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) S. 1319–1323
- [Doo98], R.H.E. van Doorn, H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf:
Kinetic decomposition of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite membranes during oxygen permeation. Solid State Ionics 111 (1998) S.263–272
- [Ell09], A. Ellett:
Oxygen permeation and thermo-chemical stability of MIEC membrane materials for the oxyfuel process, Dissertation RWTH Aachen, 2009
- [Eng09], S. Engels, M. Modigell:
Membrain Projekttreffen, 2009
- [Fav07], E. Favre:
Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?, Journal of Membrane Science 294 (2007) S. 50–59
- [Hae07], D. Hänel:
Numerische Fluidodynamik, Universität Duisburg-Essen
- [Has04], B. A. van Hassel:
Oxygen transfer across composite oxygen transport membranes, Solid State Ionics 174 (2004) S.253–260
- [Hua09], B.X. Huang, J. Malzbender, R.W. Steinbrech, L. Singheiser:
Mechanical properties of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, Solid State Ionics 180 (2009) S. 241–245
- [Hay99], H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N.G. Lan, M. Dokiya, H. Tagawa:
Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type Oxides, Solid State Ionics 122 (1999) S. 1–15
- [IEA06], International Energy Agency:
World Energy Outlook, 2006
- [IZK09], IZ Klima – Informationszentrum klimafreundliches Kohlekraftwerk e.V.:
 CO_2 -Abscheidung und Speicherung als Beitrag zum weltweiten Klimaschutz, 2009
- [Kal04], S. P. Kaldis, G. Skodras, G. P. Sakellariopoulos:
Energy and capital cost analysis of CO_2 capture in coal IGCC processes via gas separation membranes, Fuel Processing Technology 85 (2004), S. 337–346

Literaturverzeichnis

- [Kat03], M. Katsuki, S. Wang, M. Dokiya, T. Hashimoto:
High temperature properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen non-stoichiometry and chemical diffusion constant, *Solid State Ionics* 156 (2003) S. 453–461
- [Kin76], W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann:
Introduction to Ceramics, Toronto, Wiley & Sons, 1976
- [Kim97], S. Kim, Y.L Yang., A.J Jacobson., B.Abeles:
Diffusion and surface exchange coefficients in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation *Solid State Ionics* 106 (1998) S. 189–195
- [Kof72], P. Kofstad:
Diffusion and Electrical Conductivity in binary Metal Oxides. Toronto, Wiley-Interscience, 1972
- [Kon95], P. Kontouros, R. Förthmann, A. Naoumidis, G. Stochiniol and E. Syskakis:
Ionics 1 (1995), S. 40
- [KV57], F. A. Kröger, H. J. Vink:
Solid state physics advances in Research and Applications (1957)
- [Kus06], H. Kusaba, Y. Shibata, K. Sasaki, Y. Teraoka:
Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide, *Solid State Ionics* 177 (2006) S. 2249–2253
- [Lan99], J.A. Lane, S.J. Benson, D. Waller, J.A. Kilner:
Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-8}$, *Solid State Ionics* 121 (1999), S. 201–208
- [Lan00], J.A. Lane, J.A. Kilner:
Measuring oxygen diffusion and oxygen surface exchange by conductivity relaxation, *Solid State Ionics* 136–137 (2000), S. 997–1001
- [Lei06], H. L. Lein, K. Wiik, T. Grande:
Kinetic demixing and decomposition of oxygen permeable membranes, *Solid State Ionics* 177 (2006) S. 1587–1590
- [Leo09], A. Leo, S. Liu, J. C. Diniz da Costa:
The enhancement of oxygen flux on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) hollow fibers using silver surface modification, *Journal of Membrane Science* 340 (2009). S. 148–153
- [Li07], K. Li.:
Ceramic Membranes for Separation and Reaction, Toronto, Wiley & Sons, 2007

- [Liu06], Y. Liu, K. Li:
Mixed Ceramics for catalytic membrane processing, *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 48(2) (2006), S. 145-198
- [Liu96] L. M. Liu, T.H. Lee, L. Qiu, Y.L. Yang and A.J. Jacobson:
Mater. Res. Bull. 31 (1996), S. 29-36
- [Man00], D. Mantzavinos, A. Hartley, I. S. Metcalfe, M. Sahibzada:
Oxygen stoichiometries in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites at reduced oxygen partial pressures, *Solid State Ionics* 134 (2000) S. 103–109
- [Mci06], S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester:
Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 177 (2006) S. 1737–1742
- [Mar00], M. Martin:
Electrotransport and demixing in oxides, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) S. 331–337
- [Mar03], M. Martin:
Materials in thermodynamic potential gradients, *J. Chem. Thermodynamics* 35 (2003) S. 1291–1308
- [Mar08], J. Martynczuk, M. Arnold, A. Feldhoff:
Influence of grain size on the oxygen permeation performance of perovskite-type $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *Journal of Membrane Science* 322 (2008) S. 375–382
- [Miz89], J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi, K. Fueki:
Nonstoichiometry of the Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, *Journal of Solid State Chemistry* 80, (1989) S. 102-111
- [Moe09], A. Möbius: *Interne Mitteilung*, 2009
- [Nav94], A. Navrotsky:
Physics and Chemistry of Earth Materials, Cambridge University Press, Cambridge, 1994
- [Par06], H. J. Park G. M. Choi:
Oxygen exchange and transport properties of yttria-stabilized zirconia coated with LaCrO_3 , *Journal of Electroceramics* 17 (2006) S. 781–786
- [Pou09], A. Poullikkas, I. Hadjipaschalis, C. Christou:
The cost of integration of zero emission power plants – A case study for the island of Cyprus, *Energy Policy* 37 (2009), S. 669–679
- [Orl97], N. Orlovskaya, K. Kleveland, T. Grande, M. Einarsrud:
Mechanical properties of LaCoO_3 based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000), S. 51-56

Literaturverzeichnis

- [Ric82] H. Rickert
Electrochemistry of Solids, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1982
- [Sun08], J. Sunarso, S. Baumann., J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa:
Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, J. Membrane Science 320 (2008), S. 13-41
- [Sha00], Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong:
Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane, Journal of Membrane Science 172 (2000) S. 177–188
- [Sha04], Z.P. Shao, S.M. Haile:
A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, Nature 431 (2004) 170
- [Ste98], B. Steele:
Ceramic ion conducting membranes and their technological applications, Comptes rendus de L'Academic des Science 1 (1998), S. 533-543
- [Ste96], J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, R.D. Carneim, L.R. Pederson and W.J. Weber:
Electrochemical properties of mixed conducting perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M=Sr, Ba, Ca). J. Electrochem. Soc. 143 (1996), S. 2722–2729
- [Sto06], S. Stolen, E. Bakken; C.E. Mohn:
Oxygen-deficient perovskites: linking structure, energetics and ion transport, Physical Chemistry Chemical Physics 8 (2006), S.429–477
- [Tan08], X. Tan, Z. Wang, H. Liu, S. Liu:
Enhancement of oxygen permeation through $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fibre membranes by surface modifications, Journal of Membrane Science 324 (2008) S. 128–135
- [Ter85], Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe:
Oxygen permeation through perovskite-type oxides, Chemistry Letters 14(11) (1985), S. 1743-1746
- [Ter88], Y. Teraoka, T. Nabunaga, N. Yamazoe:
Effect of cation substitution on the oxygen semipermeability of perovskite-type oxides, Chemistry Letters 17(3) (1988), S. 503-506
- [Ter02], Y. Teraoka, Y. Honbe, J. Ishii, H. Furukawa, I. Moriguchi:
Catalytic effects in oxygen permeation through mixed-conductive LSCF perovskite membranes, Solid State Ionics 152– 153 (2002) S. 681– 687

- [Tho99], S. J. Xu, W. J. Thomson:
Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes, Chemical Engineering Science 54 (1999) S. 3839-3850
- [Thu04], A. Thursfield and I. S. Metcalfe:
The use of dense mixed ionic and electronic conducting membranes for chemical production, J. Mater. Chem. 14 (2004) S. 2475-2486
- [Thu07], A. Thursfield and I. S. Metcalfe:
Air separation using a catalytically modified mixed conducting ceramic hollow fibre membrane module, Journal of Membrane Science 288 (2007) S. 175–187
- [Tho93], R.M. Thorogood, R.S. Srinivasan, T.F. Yee, M.P. Drake:
Composite mixed conductor membranes for producing oxygen. US Patent 5, 480, 1993
- [Tzi07], E. Tzimas, A. Mercier, C. Cormos, S. D. Peteves:
Trade-off in emissions of acid gas pollutants and of carbon dioxide in fossil fuel power plants with carbon capture, Energy Policy 35 (2007) S. 3991–3998
- [Vat09], VATTENFALL AG: <http://www.vattenfall.de/ccs/>, 27.08.2009
- [Vii02], M.M. Viitanen, R.G. v. Welzenis, H.H. Brongersma, F.P.F. van Berkel:
Silica poisoning of oxygen membranes, Solid State Ionics 150 (2002) S. 223–228
- [Wai09], A. Waindich, A. Möbius, M. Müller:
Corrosion of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ materials for oxygen separating membranes under Oxycoal conditions, Journal of Membrane Science 337 (2009) S. 182–187
- [Wan01], S. Wang, A. Verma, Y.L. Yang, A.J. Jacobson, B. Abeles:
The effect of the magnitude of the oxygen partial pressure change in electrical conductivity relaxation measurements: oxygen transport kinetics in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, Solid State Ionics 140 (2001) S. 125–133
- [Wan02], H. Wang, Y. Cong, W. Yang:
Oxygen permeation study in a tubular $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen permeable membrane, Journal of Membrane Science 210 (2002) S. 259-271
- [Wan03], S. Wang, M. Katsuki, M. Dokiya, T. Hashimoto:
High temperature properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ phase structure and electrical conductivity, Solid State Ionics 159 (2003) S. 71–78
- [Wan05], H. Wang, C. Tablet, W. Yang and J. Caro:
In situ high temperature X-ray diffraction studies of mixed ionic and electronic conducting perovskite-type membranes, Mater. Lett. 59 (2005), S. 3750-3755

Literaturverzeichnis

- [Wan05a], H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro:
Perovskite Hollow-Fiber Membranes for the Production of Oxygen-Enriched Air, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005) 44, S. 6906–6909
- [Wan05b], H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro:
Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *J. Membr. Sci.* 262 (2005) 20
- [Wan09], Z. Wang, H. Liu, X. Tan, Y. Jin, S. Liu:
Improvement of the oxygen permeation through perovskite hollow fibre membranes by surface acid-modification, *Journal of Membrane Science* (2008), doi:10.1016/j.memsci.2009.08.024
- [Web08], C. Weber:
Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen, Dissertation RWTH Aachen, 2008
- [Wes95], E. Wessel:
Untersuchungen zur Festkörperdiffusion und zum Oberflächenaustausch von Sauerstoff an keramischen Mischleitern für Kathoden in Hochtemperaturbrennstoffzellen, Dissertation Universität Dortmund, 1995
- [Xin08], Y. Xing:
Influence of Membrane Thickness and Functional Layers on Oxygen Permeation of BSCF Perovskite, Master Thesis, RWTH Aachen, 2008
- [Xu99], S. J. Xu, W. J. Thomson:
Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) S. 3839-3850
- [Yam03], Y. Yamamuraa, C. Iharaa, S. Kawasakia, H. Sakaia, K. Suzukib, S. Takamib, M. Kubob, A. Miyamotob:
Materials design of perovskite-based oxygen ion conductor by molecular dynamics method, *Solid State Ionics* 160 (2003) S. 93–101
- [Yan02], Z. Yang, Y.S. Lin:
A semi-empirical equation for oxygen nonstoichiometry of perovskite-type ceramics, *Solid State Ionics* 150 (2002) S. 245–254
- [Zen98], Y. Zeng and Y. S. Lin:
A transient TGA study on oxygen permeation properties of perovskite-type ceramic membrane, *Solid State Ionics* 110 (1998), S. 209-221
- [Zen09], Q. Zeng, Y. Zuo, C. Fan, C. Chen:
 CO_2 -tolerant oxygen separation membranes targeting CO_2 capture application, *Journal of Membrane Science* Volume 335, 1-2 (2009) S. 140-144

- [Zha90], H.M. Zhang., Y. Shimizu, Y. Terakoka , N. Miura, N. Yamazoe:
Oxygen sorption and catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Perovskite-type oxides, Journal of Catalysis 121 (1990), S. 432–440
- [Zho09], W. Zhou, R. Ran, Z. Shao:
Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review, Journal of Power Sources 192 (2009) S. 231–246

Abbildungsverzeichnis

Bild 3.1: Prinzip verschiedener Prozesse zur CO ₂ -Abtrennung.....	6
Bild 3.2: Kraftwerksprozess mit Post-combustion-Prozess mit chemischer Rauchgaswäsche [Vat09]	7
Bild 3.3: Kraftwerksprozess mit Pre-combustion-Prozess [Vat09]	8
Bild 3.4: Kraftwerksprozess mit Oxyfuel-Prozess [Vat09]	9
Bild 3.5: Gitterdiffusionsmechanismen über Fehlstellendiffusion (a), über interstitielle Atome (b) nach [Kof72]	11
Bild 3.6: Perowskitstruktur	12
Bild 3.7: Schematische Darstellung der Sauerstoffpermeation durch eine Membran [Liu06]	15
Bild 3.8: Triebkraftverlauf bei der Sauerstoffpermeation durch die Membran	15
Bild 3.9: Chemisches Potential der verschiedenen Komponenten an der Membran (a) und Diffusionsrichtung der einzelnen Komponenten (b) nach [Mar03]	22
Bild 4.1: Rezipient mit Membran für Permeationsmessungen	27
Bild 4.2: Aufbau des Teststandes zur Bestimmung der Sauerstoffpermeation durch gasdichte Membranen.....	28
Bild 4.3: Schematischer Verlauf der Stoffströme über eine sauerstoffabtrennende Membran am Beispiel einer Sweepgasspülung.....	29
Bild 4.4: Schematischer Aufbau einer symmetrischen Thermowaage	32
Bild 4.5: Verallgemeinerter Ablauf des Relaxationsexperimentes mit entsprechender Probenänderung.....	34
Bild 4.6: Probengeometrie für Relaxationsexperimente (Vorderansicht)	35
Bild 4.7: Modell der Diskretisierung für die Diffusionsgleichung (4-10)	37
Bild 4.8: Schematische Darstellung für die Einbindung der Randbedingungen.....	37
Bild 4.9: Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs an der Membran für die Berechnung der Sauerstoffpermeation	41
Bild 5.1: Stöchiometrieänderung von LSCF in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks für verschiedene Temperaturen.....	44
Bild 5.2 Arrhenius Darstellung für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffunterstöchiometrie bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 atm für das Material LSCF.....	45
Bild 5.3: Stöchiometrieänderung BSCF in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks für verschiedene Temperaturen.....	46
Bild 5.4: Arrhenius Darstellung für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffunterstöchiometrie bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 atm für das Material BSCF.....	47
Bild 5.5: Parameterstudie in der Umgebung der bestimmten Werte für den Diffusionskoeffizienten und des Oberflächenaustauschkoeffizientens (LSCF 800°C Partialdrucksprung: 0.007 atm → 0.011 atm) Probe mit 4 mm Dicke	49

Abbildungsverzeichnis

Bild 5.6: Mögliche Lösungen für die Relaxationsversuche, erst Schnittpunkt der Kurven zweier Membrandicken ergibt eindeutige Lösung	50
Bild 5.7: Parameterstudie in der Umgebung der bestimmten Werte für den Diffusionskoeffizienten und den Oberflächenaustauschkoeffizienten (LSCF 800°C Partialdrucksprung: 0.007 atm → 0.011 atm) Kombination aus Relaxationsexperimenten mit Proben von 0.5 mm und 4 mm Dicke	51
Bild 5.8: Relaxationskurve und Fit-Kurve für Relaxationsexperimente mit einer 0.5 mm dicken Probe bei einem Sauerstoffpartialdrucksprung von $1 \cdot 10^{-5}$ auf $3 \cdot 10^{-3}$ atm.....	53
Bild 5.9: LSCF-Oberflächenaustauschkoeffizient für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke aufgetragen über die reziproke Temperatur	54
Bild 5.10: LSCF-Diffusionskoeffizient aufgetragen über die reziproke Temperatur	55
Bild 5.11: LSCF-Oberflächenaustauschkoeffizient für verschiedene Temperaturen aufgetragen über dem Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks	56
Bild 5.12: Vergleich von LSCF-Permeationsmessungen mit Permeationsberechnungen aus Daten der TG Relaxationsexperimente.....	59
Bild 5.13: Sauerstoffpermeation durch verschiedene LSCF-Membranen mit teilweise porösen Oberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Luft / Ar Gradienten.	61
Bild 5.14: REM-Aufnahmen der porösen Oberflächenstrukturen nach der Permeationsmessung: a) LSCF-Substrat mit PSCF-Oberfläche, b)-c) LSCF-Substrat mit LSCF-Oberfläche, d) LSCF-Substrat mit „feiner“ LSCF-Oberfläche.....	62
Bild 5.15: Sauerstoffpermeation durch verschiedene LSCF-Membranen mit porösen Oberflächen auf Feed- und Sweepseite in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Luft / Ar Gradienten.	63
Bild 5.16: Sauerstoffpermeation durch verschiedene LSCF-Membranen mit teilweise katalytisch aktivierter Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Luft / Ar Gradienten.....	64
Bild 5.17: Faktor, um den die Sauerstoffpermeation durch aktive Oberflächen auf der Sweepseite bzw. auf der Feedseite einer 0.5 mm LSCF-Membran im Vergleich zu einer polierten 0.5 mm LSCF-Membran gesteigert werden kann	65
Bild 5.18: Sauerstoffpermeation durch eine 1 mm dicke BSCF-Membran bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen über das Sauerstoffpartialdruckverhältnis von Feed- zur Sweepseite	68
Bild 5.19: Sauerstoffpermeation durch eine 1 mm dicke BSCF-Membran unter verschiedenen Sauerstoffpartialdruckverhältnissen von Feed- zur Sweepseite bei einer Temperatur von 800 °C	69
Bild 5.20: Sauerstoffpermeation durch eine 1 mm dicke BSCF-Membran unter verschiedenen Sauerstoffpartialdruckverhältnissen von Feed- zur Sweepseite bei einer Temperatur von 950 °C	69
Bild 5.21: Sauerstoffpermeation durch eine 2.5 mm dicke BSCF-Membran unter verschiedenen Sauerstoffpartialdruckverhältnissen von Feed- zur Sweepseite bei einer Temperatur von 800 °C	71
Bild 5.22: Sauerstoffpermeation bei einer Temperatur von 700, 800 bzw. 950 °C und einem konstanten Partialdruckverhältnis von Feed- zur Sweepseite aufgetragen über die reziproke Membrandicke	72
Bild 5.23: Vergleich der Sauerstoffpermeation durch eine BSCF-Bulkmembran und eine BSCF-Bulkmembran mit poröser BSCF-Oberfläche auf der Sweepseite, aufgetragen über die Temperatur bei konstantem Sweepgasfluss von $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Argon und einem Sauerstoffpartialdruck von 0.2 atm auf der Feedseite .	74

Bild 5.24: Faktor um den die Sauerstoffpermeation durch poröse Oberflächen auf der Sweepseite einer 0.5 mm bzw. 1mm BSCF-Membran im Vergleich zu einer polierten 0.5 mm bzw. 1mm BSCF-Membran gesteigert werden kann.....	75
Bild 5.25: Vergleich der Sauerstoffpermeation durch eine BSCF-Bulkmembran, eine BSCF-Bulkmembran mit poröser BSCF-Oberfläche auf der Sweepseite und eine BSCF-Bulkmembran mit poröser BSCF-Oberfläche aufgetragen über die Temperatur bei konstantem Sweepgasfluss von 100 ml·min ⁻¹ Argon und einem Sauerstoffpartialdruck von 0.2 atm auf der Feedseite.....	77
Bild 5.26: Vergleich der Sauerstoffpermeation durch eine BSCF-Bulkmembran, eine BSCF-Bulkmembran mit poröser BSCF-Oberfläche auf der Sweepseite und eine BSCF-Bulkmembran mit aktiver Pd-Oberfläche aufgetragen über die Temperatur bei konstantem Sweepgasfluss von 100 ml·min ⁻¹ Argon und einem Sauerstoffpartialdruck von 0.2 atm auf der Feedseite.....	79
Bild 5.27: Vergleich der Sauerstoffpermeation durch eine BSCF-Bulkmembran mit aktiver Pd-Oberfläche auf der Sweepseite und mit aktiver Pd-Oberfläche auf der Feedseite.....	80
Bild 5.28: REM-Bild der Sweepseite einer BSCF-Membran mit Pd-Oberfläche mit verschiedenen Auflösungen	80
Bild 5.29: REM-Bild der Sweepseite einer BSCF-Membran mit poröser Oberfläche und Pt-Beschichtung mit verschiedenen Auflösungen	81
Bild 5.30: Vergleich der Sauerstoffpermeation durch eine BSCF-Bulkmembran mit poröser Oberfläche auf der Sweepseite und einer BSCF-Bulkmembran mit poröser + aktiver Pt-Oberfläche auf der Sweepseite	82
Bild 5.31: Faktor um den die Sauerstoffpermeation durch verschiedene Oberflächen auf der Sweepseite einer 0.5 mm BSCF-Membran im Vergleich zu einer polierten 0.5 mm BSCF-Membran gesteigert werden kann ...	83
Bild 5.32: Zeitlicher Verlauf der Permeation durch eine BSCF-Membran bei dem Kontakt der Membran mit 20 Vol% CO ₂ im Sweepgas nach einer Zeit von 20 min, bzw. nach dem Spülen mit reinem Argon nach der 95. min	84
Bild 5.33: Abweichung zwischen Permeationsmessung mit syn. Luft und Umgebungsluft einer 0.5 mm dicken BSCF-Membran mit poröser Schicht auf beiden Seiten bei sonst konstanten Bedingungen.....	85
Bild 5.34: Permeationsverlauf nach dem Dichten einer 1.5 mm BSCF-Membran bei 1000 °C, dem anschließenden Abkühlen mit etwa 0.2 K·min ⁻¹ auf 650 °C und dem darauf folgendem erneuten Aufheizen auf 1000 °C mit 0.2 K·min ⁻¹	88
Bild 5.35: Permeationsabfall bei einer 1.5 mm dicken BSCF-Membran bei 700 °C aufgetragen über die Zeit... 89	89
Bild 5.36: Vergleich zwischen Messwerten und Simulationsergebnissen für die Permeation durch verschieden dicke BSCF-Membranen bei 800 °C	93
Bild 5.37: Vergleich zwischen Messwerten und Simulationsergebnissen für die Permeation durch verschieden dicke BSCF-Membranen bei 900 °C	93
Bild 5.38: Arrheniusauftragung der Permeationmessungen von BSCF-Membranen mit und ohne poröse Oberflächenschichten auf der Sweepseite	95
Bild 5.39: Permeatseite der LSCF-Membran nach 3000 h Betrieb, Risse sind beim Abkühlen der Membran entstanden	96
Bild 5.40: REM-Aufnahmen des Querbruchs der LSCF-Membran nach dem 3000 h Versuch im Bereich der Verfärbung – Bild a) Permeatseite, Bild b/c) Feedseite.....	97
Bild 5.41: Schematische Beschreibung der beobachteten Diffusionsvorgänge bei der kinetischen Entmischung der Membran.....	99

Abbildungsverzeichnis

Bild 5.42: Permeationsverlauf bei dem Betrieb (3000 h) einer 1 mm LSCF-Membran	99
Bild 5.43 REM-Aufnahme (Rückstreubild) von der Feedseite der LSCF-Membran nach dem 1000 h Versuch im Bereich der Gasanströmung.....	100
Bild 5.44: REM-Aufnahme der Sweepseite der LSCF-Membran nach dem 1000 h Versuch – links abgeschliffen, rechts Zustand nach dem Versuch	101
Bild 5.45: EDX-Spektrum der Sweepseite der Membran mit unbehandelter Oberfläche (gelbes Spektrum / Bereich 2 in Bild 5.44) und mit abgeschliffener Schicht (rotes Spektrum / Bereich 1 in Bild 5.44).....	101
Bild 5.46: REM-Aufnahmen der Oberfläche der BSCF-Membran nach dem 1000 h Versuch im mittleren Bereich – Bild a): Sweepseite, Bild b): Feedseite.....	102
Bild 5.47: Permeationsverlauf bei dem Betrieb (1000 h) einer 1 mm BSCF-Membran	103
Bild A.1: REM-Aufnahme der LSCF-Membran nach dem Betrieb von 3000 h im mittleren Bereich der Membran (Bereich der Verfärbung)	137
Bild A.2: REM-Aufnahme der LSCF-Membran nach dem Betrieb von 3000 h im mittleren Bereich der Membran (Bereich der Verfärbung) auf der Feedseite	137

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Gitterparameter und molares Volumen von LSCF und BSCF.....	33
Tabelle 5.1: Versuchsbedingungen der durchgeführten Relaxationsexperimente	52
Tabelle 5.2: Steigerung der Permeation durch poröse Oberflächenschichten auf der Sweepseite von BSCF-Membranen.....	76
Tabelle 5.3: Fitparameter der Transportgleichung für BSCF-Membranen.....	92
Tabelle A.1: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.3 mm dicken BSCF-Membran	131
Tabelle A.2: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken BSCF-Membran	131
Tabelle A.3: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 1 mm dicken BSCF-Membran	131
Tabelle A.4: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 1.5 mm dicken BSCF-Membran	132
Tabelle A.5: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 2.5 mm dicken BSCF-Membran	132
Tabelle A.6: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken BSCF-Membran mit aktiver Pd-Oberfläche auf der Sweepseite	132
Tabelle A.7: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken BSCF-Membran mit poröser Oberfläche auf der Sweepseite	133
Tabelle A.8: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 1 mm dicken BSCF-Membran mit poröser Oberfläche auf der Sweepseite	133
Tabelle A.9: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran.....	134
Tabelle A.10: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 1 mm dicken LSCF-Membran.....	134
Tabelle A.11: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit poröser PSCF-Oberfläche auf der Sweepseite	134
Tabelle A.12: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit poröser LSCF-Oberfläche auf der Sweepseite	135
Tabelle A.13: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 1 mm dicken LSCF-Membran mit poröser LSCF-Oberfläche auf der Sweepseite	135
Tabelle A.14: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit „feiner“ LSCF-Oberfläche auf der Sweepseite	135
Tabelle A.15: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit Pd-Oberfläche auf der Sweepseite	136
Tabelle A.16: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit Pd-Oberfläche auf der Feedseite	136
Tabelle A.17: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit LSCF-Oberfläche auf beiden Seiten.....	136
Tabelle A.18: EDX-Analyse des Bulkmaterials der Membran im Bereich der Verfärbung, Messpunkte beziehen sich auf vorhergehende REM-Aufnahme	137

Tabellenverzeichnis

Tabelle A.19: EDX-Analyse des Bulkmaterials der Membran im Bereich der Verfärbung, Messpunkte beziehen sich auf vorhergehende REM-Aufnahme	138
--	-----

Symbolverzeichnis

a	mol cm^{-3}	chemische Aktivität
A_{Membran}	cm^2	aktive Membranoberfläche
c_g	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	Sauerstoffionenkonzentration im Perowskit bei angenommenem Gleichgewicht mit der Gasphase
c_s	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	Sauerstoffionenkonzentration an der Membranoberfläche
$c_{v,g}$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	Sauerstoffleerstellenkonzentration im Perowskit bei angenommenem Gleichgewicht mit der Gasphase
$c_{v,s}$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	Sauerstoffleerstellenkonzentration an der Membranoberfläche
c_i	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	Sauerstoffleerstellenkonzentration vor dem Sauerstoffpartialdrucksprung
c_e	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	Sauerstoffleerstellenkonzentration nach dem Sauerstoffpartialdrucksprung
C_v	-	auf den Endzustand normierte Sauerstoffleerstellenkonzentration
$C_{O_2, \text{Sweep}}$	Vol%	Sauerstoffkonzentration im Sweepgas
$C_{N_2, \text{Sweep}}$	Vol%	Stickstoffkonzentration im Sweepgas
$D_{\text{chem},0}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Praeexponentialer Faktor (Häufigkeitsfaktor) der Arrheniusgleichung für die Bulkdifffusion
D_{chem}	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	chemischer Diffusionskoeffizient
D_v	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Fehlstellendiffusionskoeffizient
D_O	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Sauerstoffionendiffusionskoeffizient
$E_{A,\beta}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie für den Oberflächenaustausch
$E_{A,D}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie für die Bulkdifffusion
F	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$	Faraday Konstante
j_s	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Sauerstoffionenflussdichte an der Membranoberfläche
$j_{O^{2-}}$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Sauerstoffionenflussdichte durch die Membran
j_e	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Elektronenflussdichte
j_v	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Fehlstellenflussdichte
j_{O_2}	$\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Sauerstoffflussdichte

Symbolverzeichnis

J_{O_2}	$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Sauerstofffluss
J_{Sweep}	$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Sweepgasfluss
J_{Feed}	$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Feedgasfluss
Δm	g	Massenänderung der Probe
M_O	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare Masse vom Sauerstoff
$m_{\text{th,ggw}}$	g	Masse der Probe im Referenzzustand bei 200 °C und 1 atm Sauerstoffpartialdruck
M_{Probe}	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare Masse der Probe
p_{O_2}	atm	Sauerstoffpartialdruck
r_A	Å	Mittlerer Ionenradius des A-Seiten-Kations
r_B	Å	Mittlerer Ionenradius des B-Seiten-Kations
r_O	Å	Ionenradius des Sauerstoffions.
T	K	absolute Temperatur
V_M	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	molares Volumen
V_{EZ}	Å ³	Volumen der Einheitszelle (z. B. kubisch $\approx 60 \text{ Å}^3$)

Griechische Buchstaben

β	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	Oberflächenaustauschkoeffizient
β_{chem}	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	chemischer Oberflächenaustauschkoeffizient
$\beta_{\text{chem},0}$	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	Praexponentialer Faktor (Häufigkeitsfaktor) der Arrheniusgleichung für den Oberflächenaustausch
μ	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	chemisches Potential
$\sigma_{O^{2-}}$	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	Sauerstoffionenleitfähigkeit
σ_e	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	Elektronenleitfähigkeit
η	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	elektrochemisches Potential
ϕ	$\text{J} \cdot \text{C}^{-1}$	elektrisches Potential
$\Delta \delta$	-	Änderung der Stöchiometrieabweichung

Abkürzungen

BSCF	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
CCS	Carbon Dioxide Capture and Storage
LSCF	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
LSCF60	$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
PSCF	$\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
TG	Thermogravimetrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie

Konstanten

$R=6.02214$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante
$F=96485.34$	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$	Faraday-Konstante
$p_0=1.013$	bar	Referenzdruck

A. Anhang

Permeationsmessungen

In den folgenden Tabellen sind die Messwerte der Permeationsmessungen zusammengefasst.

Permeationsmessungen BSCF-Membranen

Tabelle A.1: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.3 mm dicken BSCF-Membran

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml·min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml·cm ⁻² ·min ⁻¹
4.35	20.00	950.00	100.00	3.28
3.88	20.00	900.00	100.00	2.92
3.25	20.00	850.00	100.00	2.45
2.46	20.00	800.00	100.00	1.85
1.66	20.00	750.00	100.00	1.25
0.76	20.00	700.00	100.00	0.58

Tabelle A.2: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken BSCF-Membran

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml·min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml·cm ⁻² ·min ⁻¹
3.82	20.00	950.00	96.00	2.78
3.35	20.00	900.00	96.00	2.43
2.83	20.00	850.00	96.00	2.06
2.26	20.00	800.00	96.00	1.64
1.53	20.00	750.00	96.00	1.11
0.77	20.00	700.00	96.00	0.56
0.30	20.00	650.00	96.00	0.22

Tabelle A.3: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 1 mm dicken BSCF-Membran

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml·min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml·cm ⁻² ·min ⁻¹
2.97	20.00	950.00	96.00	2.15
2.65	20.00	900.00	96.00	1.92
2.28	20.00	850.00	96.00	1.65
1.87	20.00	800.00	96.00	1.35
1.33	20.00	750.00	96.00	0.96
0.69	20.00	700.00	96.00	0.50
0.32	20.00	650.00	96.00	0.23

Anhang

Tabelle A.4: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 1.5 mm dicken BSCF-Membran

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml·min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml·cm ⁻² ·min ⁻¹
2.60	20.00	950.00	96.00	1.88
2.30	20.00	900.00	96.00	1.67
1.99	20.00	850.00	96.00	1.44
1.61	20.00	800.00	96.00	1.17
1.17	20.00	750.00	96.00	0.85
0.73	20.00	700.00	96.00	0.53
0.37	20.00	650.00	96.00	0.27

Tabelle A.5: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 2.5 mm dicken BSCF-Membran

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml·min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml·cm ⁻² ·min ⁻¹
1.92	20.00	950.00	110.00	1.59
1.69	20.00	900.00	110.00	1.40
1.44	20.00	850.00	110.00	1.19
1.18	20.00	800.00	110.00	0.98
0.91	20.00	750.00	110.00	0.75
0.61	20.00	700.00	110.00	0.50
0.36	20.00	650.00	110.00	0.30

Tabelle A.6: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken BSCF-Membran mit aktiver Pd-Oberfläche auf der Sweepseite

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml·min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml·cm ⁻² ·min ⁻¹
4.25	20.00	950.00	100.00	3.20
3.78	20.00	900.00	100.00	2.85
3.19	20.00	850.00	100.00	2.40
2.52	20.00	800.00	100.00	1.90
1.88	20.00	750.00	100.00	1.42
1.20	20.00	700.00	100.00	0.91
0.59	20.00	650.00	100.00	0.44

Tabelle A.7: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken BSCF-Membran mit poröser Oberfläche auf der Sweepseite

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml·min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml·cm ⁻² ·min ⁻¹
2.56	20.00	800.00	96.00	1.85
2.05	20.00	750.00	96.00	1.48
1.48	20.00	700.00	96.00	1.07
0.95	20.00	650.00	96.00	0.69

Tabelle A.8: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 1 mm dicken BSCF-Membran mit poröser Oberfläche auf der Sweepseite

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml·min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml·cm ⁻² ·min ⁻¹
1.60	20.00	800.00	110.00	1.32
1.32	20.00	750.00	110.00	1.10
1.01	20.00	700.00	110.00	0.84
0.69	20.00	650.00	110.00	0.57

Anhang

Permeationsmessungen LSCF-Membranen

Auf Grund der geringeren Permeation durch LSCF-Membranen wurde hier ein Referenzfluss von $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Argon gewählt. Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der Permeationsmessungen.

Tabelle A.9: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas	Temperatur / °C	Sweepfluss / $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Sauerstofffluss / $\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
1.18	20.00	950.00	56.00	0.50
0.83	20.00	900.00	56.00	0.35
0.53	20.00	850.00	56.00	0.22
0.28	20.00	800.00	56.00	0.12
0.12	20.00	750.00	56.00	0.05
0.05	20.00	700.00	56.00	0.02

Tabelle A.10: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 1 mm dicken LSCF-Membran

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Sauerstofffluss / $\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
0.93	20.00	950.00	56.00	0.39
0.65	20.00	900.00	56.00	0.27
0.40	20.00	850.00	56.00	0.17
0.20	20.00	800.00	56.00	0.08
0.09	20.00	750.00	56.00	0.04
0.03	20.00	700.00	56.00	0.01

Tabelle A.11: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit poröser PSCF-Oberfläche auf der Sweepseite

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Sauerstofffluss / $\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
1.10	20.00	950.00	75.00	0.62
0.78	20.00	900.00	75.00	0.44
0.51	20.00	850.00	75.00	0.29
0.28	20.00	800.00	75.00	0.16
0.12	20.00	750.00	75.00	0.07
0.04	20.00	700.00	75.00	0.02

Tabelle A.12: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit poröser LSCF-Oberfläche auf der Sweepseite

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml·min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml·cm ⁻² ·min ⁻¹
1.50	20.00	950.00	56.00	0.63
1.12	20.00	900.00	56.00	0.47
0.74	20.00	850.00	56.00	0.31
0.45	20.00	800.00	56.00	0.19
0.22	20.00	750.00	56.00	0.09
0.08	20.00	700.00	56.00	0.03

Tabelle A.13: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 1 mm dicken LSCF-Membran mit poröser LSCF-Oberfläche auf der Sweepseite

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml cm ⁻² min ⁻¹
1.00	20.00	950.00	56.00	0.42
0.80	20.00	900.00	56.00	0.34
0.53	20.00	850.00	56.00	0.22
0.33	20.00	800.00	56.00	0.14
0.19	20.00	750.00	56.00	0.08
0.10	20.00	700.00	56.00	0.04

Tabelle A.14: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit „feiner“ LSCF-Oberfläche auf der Sweepseite

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml cm ⁻² min ⁻¹
0.44	20.00	800.00	56.00	0.19
0.25	20.00	750.00	56.00	0.11

Anhang

Tabelle A.15: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit Pd-Oberfläche auf der Sweepseite

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml cm ⁻² min ⁻¹
1.46	20.00	950.00	56.00	0.61
1.07	20.00	900.00	56.00	0.45
0.74	20.00	850.00	56.00	0.31
0.48	20.00	800.00	56.00	0.20
0.29	20.00	750.00	56.00	0.12
0.16	20.00	700.00	56.00	0.07

Tabelle A.16: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit Pd-Oberfläche auf der Feedseite

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml cm ⁻² min ⁻¹
1.40	20.00	950.00	56.00	0.59
1.05	20.00	900.00	56.00	0.45
0.75	20.00	850.00	56.00	0.32
0.51	20.00	800.00	56.00	0.22
0.37	20.00	750.00	56.00	0.16

Tabelle A.17: Ergebnisse der Permeationsmessungen einer 0.5 mm dicken LSCF-Membran mit LSCF-Oberfläche auf beiden Seiten

Sauerstoffkonzentration im Sweepgas / Vol%	Sauerstoffkonzentration im Feedgas / Vol%	Temperatur / °C	Sweepfluss / ml min ⁻¹	Sauerstofffluss / ml cm ⁻² min ⁻¹
1.43	20.00	950.00	56.00	0.60
1.02	20.00	900.00	56.00	0.43
0.75	20.00	850.00	56.00	0.32
0.48	20.00	800.00	56.00	0.20
0.29	20.00	750.00	56.00	0.12
0.14	20.00	700.00	56.00	0.06

Degradation von Membranen

REM-Aufnahmen und EDX-Analysen der Langzeitversuche für LSCF-Membranen

REM-Aufnahmen und EDX-Analysen der LSCF-Langzeitversuche (3000 h) aus Abschnitt 5.8.1.

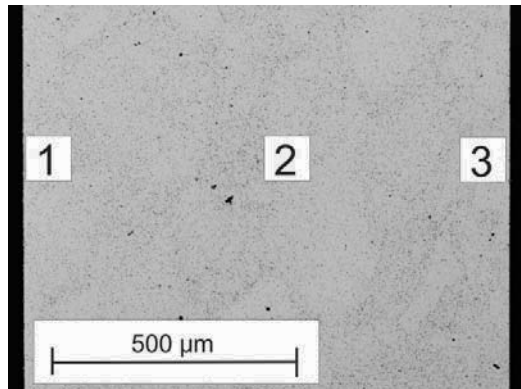


Bild A.1: REM-Aufnahme der LSCF-Membran nach dem Betrieb von 3000 h im mittleren Bereich der Membran (Bereich der Verfärbung)

Tabelle A.18: EDX-Analyse des Bulkmaterials der Membran im Bereich der Verfärbung, Messpunkte beziehen sich auf vorhergehende REM-Aufnahme

Messpunkt	La / mol%	Sr / mol%	Co / mol%	Fe / mol%	O / mol%
1	12.9	9.1	3.9	16.6	57.4
2	13.0	8.8	4.3	16.5	57.4
3	12.9	8.7	4.1	16.3	58.1

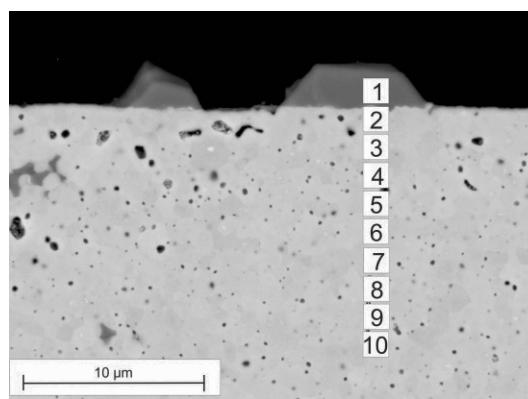


Bild A.2: REM-Aufnahme der LSCF-Membran nach dem Betrieb von 3000 h im mittleren Bereich der Membran (Bereich der Verfärbung) auf der Feedseite

Anhang

Tabelle A.19: EDX-Analyse des Bulkmaterials der Membran im Bereich der Verfärbung, Messpunkte beziehen sich auf vorhergehende REM-Aufnahme

Messpunkt	La / mol%	Sr / mol%	Co / mol%	Fe / mol%	O / mol%
1	0.2	0.0	28.3	15.3	56.3
2	11.0	7.9	6.6	15.6	59.0
3	13.1	9.0	4.0	16.7	57.2
4	13.0	9.2	3.9	16.9	57.0
5	13.2	9.0	3.8	16.7	57.4
6	13.1	8.6	3.7	16.5	58.1
7	13.4	9.1	3.8	16.8	56.9
8	13.1	9.0	3.9	16.9	57.1
9	13.5	9.1	3.8	17.0	56.6
10	0.2	0.0	28.3	15.3	56.3

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Energieforschung (IEF-2) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

Ich danke meinem Doktorvater, Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser für die Möglichkeit zur Durchführung meiner Doktorarbeit an dem von ihm geführten Institut und für das große Interesse mit dem er die Fortschritte dieser Arbeit verfolgt hat.

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Broeckmann danke ich für die Übernahme des Korreferats und Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Weichert für die Übernahme des Vorsitz der Promotionskommission.

Besonders möchte ich mich bei Dr. Torsten Markus für die Betreuung meiner Arbeit und die vielen fruchtbaren Diskussionen in einem sehr angenehmen Arbeitsklima bedanken.

Darüber hinaus danke ich allen Mitarbeitern des Instituts vor allem der Gruppe Thermochemie für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit.

Dr. Egbert Wessel danke ich zum Einen für die vielen anregenden Diskussionen auf dem Gebiet des Sauerstofftransports und zum Anderen für die Analysen der Proben mittels Elektronenmikroskopie.

Dr. Jürgen Wackerl danke ich für die Hilfestellungen bei der Einarbeitung zu Beginn meiner Dissertation.

Günter Pütz danke ich für die Hilfe bei den mechanischen Arbeiten.

Dr. Michael Butzek, Klaus-Peter Hollfeld, Werner Schmitz und Giovanni D'Orsaneo vom ZAT danke ich für die Unterstützung beim Aufbau des Membranteststands.

Den Mitarbeitern unseres Schwesterinstituts IEF-1 und dem Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. danke ich für die Bereitstellung von Probenmaterial.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die immer für mich da ist und mich auf meinem Weg in jeglicher Hinsicht unterstützt hat. Meiner Freundin Isabell danke ich für den Rückhalt und die Unterstützung während der Erstellung dieser Arbeit.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohle-befeuerten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂ - Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3

50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0

51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7

52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8

53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9

54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3

55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1

56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8

57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2

58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehuber (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 65
ISBN 978-3-89336-630-9